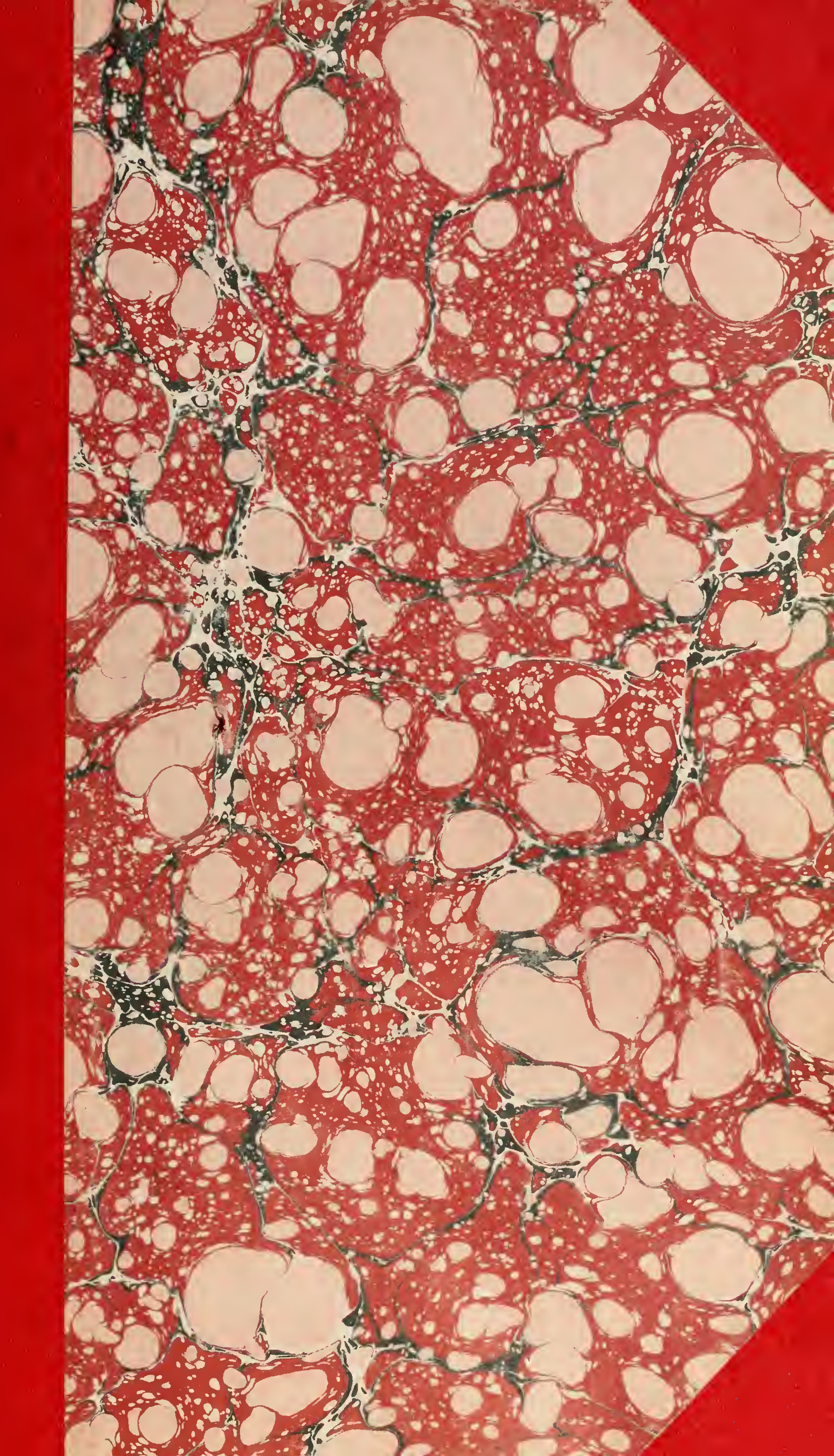


182

MEMORIAS

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

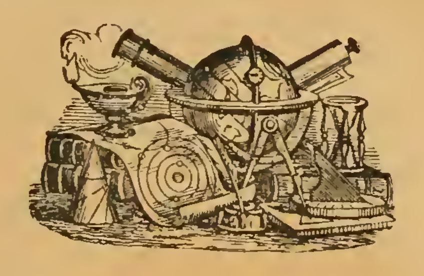
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XXIV

R. Breñosa.—"La polarización rotatoria de la luz,,.



MADRID
IMPRENTA DE LA «GACETA DE MADRID»
Calle de Pontejos, núm. 8.

1906

MEMORIAS

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS

FISICAS Y NATURALES

DE

MADRID

Tomo XXIV.

LA

POLARIZACIÓN ROTATÓRIA

DE LA LUZ

MEMORIA

PREMIADA POR LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
EN EL CONCURSO ORDINARIO A PREMIOS DEL AÑO 1898

POR

D. RAFAEL BREÑOSA Y TEJADA

INSPECTOR GENERAL DEL CUERPO DE INGENIEROS
DE MONTES





MADRID
IMPRENTA DE LA "GACETA DE MADRID,,
Calle de Pontejos, núm. 8.
1906

ADVERTENCIA PRELIMINAR

En el concurso abierto por la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales hasta fines del año 1898 se reprodujo, muy acertadamente, el tema siguiente: «*Teoría de la polarización rotatoria, en general, y de los varios polarímetros, en particular. Importancia de estos instrumentos en las investigaciones físicas, químicas y biológicas.*» El mismo tema había figurado ya en otros concursos anteriores, sin que su desarrollo por parte de algunos autores de memorias presentadas con opción á premio hubiera merecido juicio favorable de la Real Academia.

A pesar de lo vasto y complejo del asunto, abordamos su estudio con gran desconfianza de que nuestras facultades correspondieran á labor de tanto empeño y dificultad; pero animados por la interpretación que dió un ilustre Académico, autoridad indiscutible en la materia, á los deseos y propósitos de la sabia Corporación al anunciar el referido tema; puesto que, según él, «no se exigía originalidad en el desarrollo de los conceptos, ni siquiera encumbradas disquisiciones referentes á la doctrina físicomatemática de los fenómenos ópticos á que se alude en el enunciado del tema, sino una exposición metódica y razonada, hecha en estilo correcto y claro, de manera que pudiese contribuir eficazmente á la difusión de los polarímetros como aparatos valiosísimos para los fines de la investigación científica». Y en brillantes párrafos, añadíase en el correspondiente informe: «Los fenómenos que pueden producirse en

los diferentes cuerpos, al ser examinados con luz polarizada, cada vez adquieren mayor importancia en la solución de los problemas físicoquímicos relativos á la estructura molecular de las substancias cristalinas, y principalmente á la determinación específica de las innumerables combinaciones del carbono, dotadas de poder rotatorio, como lo demuestra el creciente desarrollo de los estudios de Estereoquímica. Pero á pesar de las grandes aplicaciones de este medio de investigación y análisis, el uso de los microscopios polarizantes y de los polarímetros no se generaliza en el grado que era de esperar, quedando como cosa especialmente utilizable en los centros científicos de alta cultura. Sin duda alguna, contribuye en primer término á las resistencias que se oponen á la propagación de los mencionados instrumentos ópticos, la relativa dificultad de su teoría, la cual determina que los experimentadores, no muy versados en los estudios de Física superior, sientan cierto desvío hacia unos medios de investigación cuyo mecanismo no les es perfecta y claramente conocido».

Siguiendo esas orientaciones, el autor de la presente Memoria ha procurado contribuir á que en adelante se venzan las dificultades señaladas para la generalización del uso de los polarímetros, exponiendo de un modo elemental los principios fundamentales de la Óptica física, explicando la teoría y manejo de aquellos instrumentos con abundancia de detalles, y deduciendo las fórmulas más frecuentemente empleadas con minuciosa prolijidad, impropia, sin duda, en un trabajo presentado á la Academia, pero no desprovista de utilidad, en nuestra humilde opinión, para los que traten de iniciarse en los métodos de la investigación polarimétrica. El juicio benévolo y la inmerecida recompensa de que ha sido objeto el trabajo, no puede considerarlos el autor como otorgados á su mérito científico, que es escasisímo, sino á haber logrado quizás la fortuna del acierto en la interpretación de los fines que se propuso la sabia Corporación Académica al anunciar el importante tema citado.

Réstanos expresar á la Real Academia de Ciencias Exactas, Físi-

cas y Naturales nuestro profundo agradecimiento por su extremada benevolencia y su generoso desinterés al publicar esta modesta Memoria sin escasear solicitud ni recursos para que su impresión resulte lo más perfecta posible.

RAFAEL BREÑOSA.

Segovia, Junio de 1906.

CAPÍTULO PRIMERO

NOCIONES PRELIMINARES DE ÓPTICA FÍSICA

I.—Movimiento vibratorio-ondulatorio.

1. Si en un medio elástico se separa una molécula de su posición de equilibrio, por medio de un impulso, se moverá aquélla por la acción de esa fuerza inicial con una velocidad determinada, que decrecerá paulatinamente hasta anularse completamente.

Llegada al punto de reposo, y por efecto de la fuerza elástica desarrollada, la molécula se dirigirá á la posición primitiva de equilibrio con movimiento acelerado, y llegará á ella con igual velocidad que si hubiera recibido un impulso de igual intensidad, pero de dirección contraria al inicial. Resulta así un movimiento de la molécula en sentido opuesto al primero, hasta que su velocidad se anula nuevamente, volviendo la molécula á desandar el camino recorrido, y así sucesivamente. Este movimiento oscilatorio de la molécula se llama *vibración;* la distancia desde el primitivo punto de equilibrio de la molécula hasta la posición de su máximo desplazamiento, *amplitud de la vibración;* el estado de vibración de la misma, en un momento determinado, ó sea la distancia al punto de equilibrio, la velocidad, y la dirección del movimiento, *fase*; y, por último, el tiempo invertido en efectuar una vibración completa, ó en la repetición de una misma fase, *duración ó período de la vibración,* que se designa por la letra T. Las vibraciones que tienen igual período se llaman *armónicas.*

2. Puesto que en los movimientos vibratorios, de los que más adelante hemos de ocuparnos, se trata de amplitudes muy pequeñas, puede admitirse que la fuerza elástica que obliga á la molécula á volver al punto de equilibrio es proporcional á la distancia á que de él se encuentre separada; por consiguiente, una molécula desviada de su posición de equilibrio doble distancia que otra, será impulsada con doble fuerza que ésta, de modo que recorrerá un espa-

cio dos veces mayor, pero con doble velocidad, y, por tanto, en igual tiempo; lo que equivale á decir: *la duración de la vibración es independiente de su amplitud.*

3. Si suponemos en reposo una serie rectilínea de moléculas, *a, b, c*... (fig. 1), que podemos considerar como puntos materiales, estarán en equilibrio todas las fuerzas atractivas y repulsivas á que están sometidas. Si la molécula *a* es separada del punto que ocupa por una fuerza extraña, se alterará el estado de equilibrio; pero como la fuerza atractiva entre las moléculas *a* y *b* es superior al choque experimentado por la primera, la molécula *a*, en su nueva posición *a'*, será atraída por *b* y ésta por *a*. Mas al movimiento de la molécula *b* en la dirección *ba'* se opone la atracción que sobre ella ejerce la molécula *c*; de modo que *b* seguirá la dirección de la resultante de ambas fuerzas atractivas, y se moverá paralelamente á *aa'*, y así sucesivamente todas las demás moléculas. Cuando el movimiento se ha propagado hasta la molécula *m* (figura 2), por ejemplo, y ésta empieza el suyo, la línea recta de moléculas se ha transformado en una *onda*, compuesta de dos mitades iguales, una convexa y otra cóncava. El movimiento de esa clase se llama *ondulatorio*, y la distancia *am* á que se ha propagado durante el tiempo que la primera molécula ha invertido en una vibración completa, *longitud de onda*, que se designa por λ. En la onda dibujada en la figura 2.ª están representadas, unas al lado de otras, todas las fases de vibración por las que *sucesivamente* pasa una molécula en el período de una vibración completa. Todos los puntos que distan entre sí media longitud de onda se hallan en *opuesta fase.*

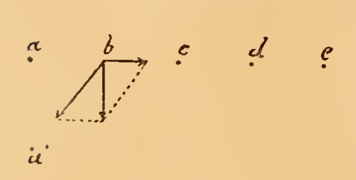


Figura 1.

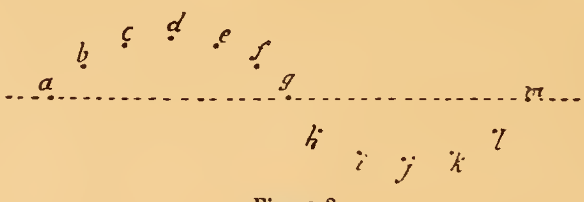


Figura 2.

4. Según se ha manifestado anteriormente, la curva del movimiento ondulatorio representa todas las posiciones por las que pasa una molécula vibrante durante un período. Así, en la dibujada en

la figura 3.ª, las abscisas representan los tiempos transcurridos desde que empezó el movimiento vibratorio, y las ordenadas, las distancias á que en esos tiempos se encuentra una molécula de su posición de equilibrio O. En el tiempo $\frac{1}{4}T$ alcanza dicha molécula, en su movimiento ascendente, el punto y de su máximo desplazamiento, y comienza después á descender; al transcurrir $\frac{1}{2}T$, vuelve al punto de equilibrio O; después pasa de él, y en el momento $\frac{3}{4}T$ llega á y', segundo máximo de desplazamiento, por debajo de O, y se dirige después hacia ese punto, por el cual pasa en el tiempo T.

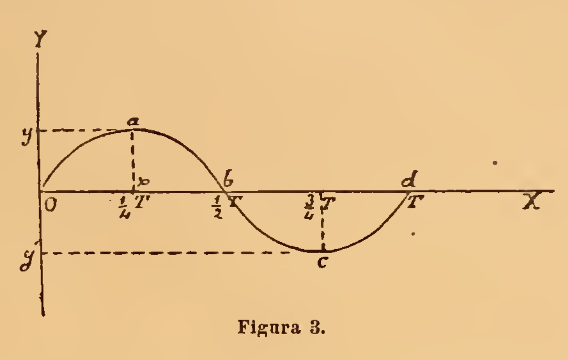


Figura 3.

5. Relacionando el movimiento vibratorio de una molécula con el de propagación de ese movimiento al través del medio elástico, se deduce que, mientras la molécula vibrante, origen del movimiento ondulatorio, llega al máximo de su desplazamiento positivo, el movimiento vibratorio se ha propagado á una distancia igual á $\frac{1}{4}\lambda$; al volver al punto de equilibrio, la distancia es $\frac{1}{2}\lambda$; cuando pasa por el punto de máximo desplazamiento negativo, el movimiento ondulatorio ha llegado á $\frac{3}{4}\lambda$; y por fin, al volver á la posición inicial y comenzar una nueva vibración, el movimiento vibratorio se ha propagado hasta una distancia λ, ó una longitud de onda, y entonces empieza á vibrar la molécula cuya distancia á la que hemos considerado es igual á λ. Las fases en que se encuentran esas dos moléculas y las intermedias, al transcurrir el período T, están representadas por la curva *Oabcd* de la anterior figura. Las moléculas O, b se hallan en opuesta fase, puesto que, á pesar de que ambas pasan en aquel momento por el punto de equilibrio, la primera se aleja de él en sentido positivo, y la segunda, en sentido negativo. También se encuentran en opuesta fase las moléculas a, c, situadas á iguales

distancias del punto de equilibrio, pero en direcciones contrarias. En cambio, las moléculas *O*, *d*, tienen igual fase, pues ambas empiezan en el mismo sentido su movimiento vibratorio. Las moléculas dotadas de fases opuestas distan entre si $\frac{1}{2}\lambda$, ó un múltiplo impar de esta cantidad; y las que poseen fases iguales, λ ó un múltiplo cualquiera de λ.

Al transcurrir el tiempo $\frac{1}{4}T$ las posiciones de las diversas moléculas antes consideradas estarán representadas por la curva de la figura 4.ª. Se ve por ella que en ese tiempo también se hallan en opuesta fase las moléculas *O*, *b*; *a*, *c*; y en igual fase, las *O*, *d*. Lo mismo pasa en los tiempos $\frac{1}{2}T$, $\frac{3}{4}T$, y en cualquier momento que se considere del movimiento vibratorio.

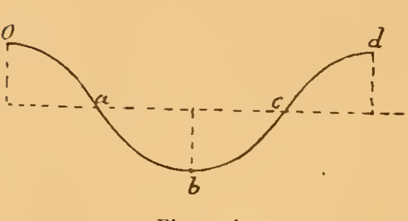


Figura 4.

Si la curva I (fig. 5) representa un movimiento vibratorio después del tiempo *T*, la II lo representará transcurrido el tiempo $\frac{1}{2}T$, puesto que en ese instante la molécula *O* pasa por el punto de equilibrio y se aleja de él en sentido negativo. El segundo movimiento vibratorio se halla, pués, retrasado con respecto al primero $\frac{1}{2}T$, ó lo que es equivalente, $\frac{1}{2}\lambda$. Consideremos la molécula *a*; obedeciendo al movimiento vibratorio I se encontrará en *a'*, y al II, en *a''*, ó sea en opuesta fase; lo mismo se puede decir de las moléculas *b*, *c*, *d*; por consiguiente: *en dos movimientos vibratorios en que el uno esté retrasado con respecto al otro* $\frac{1}{2}\lambda$, *las moléculas vibrantes se hallan en opuesta fase.*

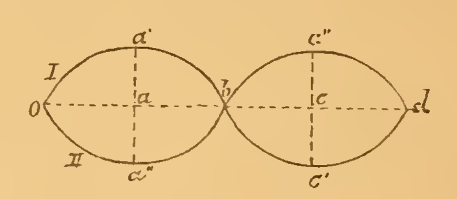


Figura 5.

De igual modo se veria que: *en dos movimientos vibratorios, en que el uno esté retrasado respecto al otro* λ *ó un múltiplo cualquiera de esa cantidad, las moléculas vibrantes se hallan en igual fase.*

6. Hasta ahora se ha supuesto que los dos movimientos vibra-

torios se efectúan en el mismo plano, y se propagan en la misma dirección. Si el plano de vibración del movimiento I es perpendicular al del II, serán igualmente aplicables las anteriores deducciones, estableciendo el convenio de que las distancias de las moléculas á sus puntos de equilibrio, que se cuenten hacia arriba de la línea *Od* (fig. 5), son positivas, y negativas las que se cuenten hacia abajo.

Cortando los planos perpendiculares en que se efectúan los movimientos vibratorios I y II por un tercero que pase por *a*, y sea perpendicular á *Od* (fig. 5), se obtendrá la adjunta figura 6.ª Obedeciendo al movimiento vibratorio I, la molécula *a* se encontrará en a', en el momento considerado, y obedeciendo al II, en a''. Para la vibración que se efectúa según $a' a'_1$, el sentido positivo de las distancias al punto de equilibrio es de *a* á a'; y para la vibración $a'' a''_1$, es el de *a* hacia a''_1. De aquí se deduce la siguiente conclusión: *cuando dos vibraciones perpendiculares armónicas difieren en* $\frac{1}{2}\lambda$, *se efectúan aquéllas en direcciones de sentido contrario, pasando al mismo tiempo, pero en opuesto sentido, por el punto de equilibrio.*

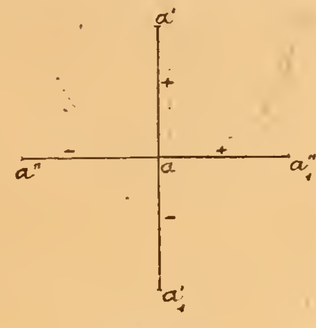


Figura 6.

7. Anteriormente (4) se han considerado sólo las posiciones que ocupa una molécula vibrante en las fracciones $\frac{1}{4}$, $\frac{2}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{4}{4}$ del período *T*. Si se quiere ahora determinar su distancia al punto de equilibrio y su velocidad en un tiempo cualquiera *t*, será preciso deducir las ecuaciones generales del movimiento vibratorio del modo siguiente:

El movimiento de una molécula que efectúa vibraciones rectilíneas en un medio elástico, puede compararse con el de un péndulo de oscilación infinitamente pequeña. Como éste, parte de la posición de equilibrio con movimiento retardado hasta llegar al punto de máximo desplazamiento, en el cual se anula momentáneamente la velocidad; vuelve después hacia el origen con movimiento acelerado; llega á él dotada de la velocidad máxima, y se dirige á la segunda posición de máximo desplazamiento con movimiento retardado, y así sucesivamente. El movimiento pendular de oscilación infinitamente pequeña es, á su vez, como demuestra la Mecánica, idéntico á un movimiento oscilatorio rectilíneo que estuviera definido del

modo siguiente: mientras un móvil M (fig. 7) recorre, con *movimiento uniforme*, la circunferencia $ACEB$, se le proyecta á cada instante sobre el diámetro BC; la proyección del móvil ejecuta en este diámetro un movimiento rectilíneo oscilatorio de B á C y de C á B. Designemos el radio del círculo por a y la velocidad del móvil M por $V = a \, . \, m$, adoptando por origen del tiempo el instante en que el móvil parte del punto A, que se proyecta en el centro del círculo, y por origen de los espacios el mismo centro O. Sea M la posición del móvil después del tiempo t; su proyección habrá recorrido la distancia $OM' = MD = x$.

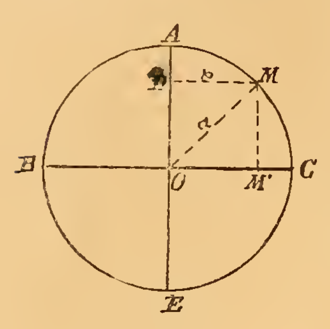


Figura 7.

En el triángulo rectángulo MOD

$$x = a \, . \operatorname{sen} MOA;$$

pero el ángulo $MOA = \dfrac{\operatorname{arc} MA}{a} = \dfrac{V \, . \, t}{a}$; y siendo, por hipótesis, $V = a \, . \, m$,

$$x = a \, . \operatorname{sen} \frac{a \, . \, m \, . \, t}{a} = a \, . \operatorname{sen} m \, . \, t.$$

La velocidad en el tiempo t es la derivada del espacio x, considerado como función del tiempo; de modo que, designándola por v,

$$v = \frac{dx}{dt}.$$

Hallando la derivada de x como función de función de t,

$$v = a \, . \, m \, . \cos m \, . \, t.$$

La duración del semiperíodo $\frac{1}{2} T$, ó sea el tiempo que invierte el móvil en recorrer la semicircunferencia ACE, ó su proyección en ir de O á C y de C á O, será:

$$\frac{1}{2} T = \frac{\pi a}{V} = \frac{\pi a}{a \, . \, m} = \frac{\pi}{m};$$

de donde

$$T = 2\pi\frac{1}{m}; \quad m = \frac{2\pi}{T}.$$

Sustituyendo este valor de m en las ecuaciones anteriores,

$$x = a \,.\, \mathrm{sen} 2\pi\frac{t}{T} \ldots\ldots \text{(ecuación de los espacios).}$$

$$v = a\frac{2\pi}{T} \,.\, \cos 2\pi\frac{t}{T} \ldots\ldots \text{(ecuación de las velocidades).}$$

Como $OC = a$, esta última cantidad es la amplitud de la vibración.

Cuando $t = \frac{1}{4}T$,

$$x = a \,.\, \mathrm{sen} 2\pi \,.\, \frac{1}{4} = a \,.\, \mathrm{sen}\frac{\pi}{2} = a$$

$$v = a\frac{2\pi}{T} \,.\, \cos 2\pi \,.\, \frac{1}{4} = a\frac{2\pi}{T}\cos\frac{\pi}{2} = 0$$

(La molécula vibrante ha llegado á la posición de máximo desplazamiento, y su velocidad es nula).

Si $t = \frac{1}{2}T$,

$$x = a \,.\, \mathrm{sen}\pi = 0$$

$$v = a\frac{2\pi}{T}\cos\pi = -a\frac{2\pi}{T}$$

(La molécula vibrante pasa por el origen, y su velocidad es negativa é igual á $a\frac{2\pi}{T}$).

Para cualquier valor de t comprendido entre $\frac{1}{4}T$ y $\frac{1}{2}T$,

$$\cos 2\pi\frac{t}{T} < 1;$$

luego $v < a\frac{2\pi}{T}$. La velocidad máxima corresponde, por consiguien-

te, á $t = \frac{1}{2} T$, ó sea cuando la molécula vibrante pasa por el origen.

Cuando $t = \frac{3}{4} T$,

$$x = a \,.\, \mathrm{sen}\, 2\pi \frac{3}{4} = a\, \mathrm{sen} \frac{3}{2} \pi = -a$$

$$v = a \frac{2\pi}{T} \cos \frac{3}{2} \pi = 0$$

(La molécula llega al máximum de desplazamiento negativo con velocidad nula).

Finalmente, para $t = \frac{4}{4} T = T$,

$$x = a \,.\, \mathrm{sen}\, 2\pi = 0$$

$$v = a \frac{2\pi}{T} \cos 2\pi = +a \,.\, \frac{2\pi}{T}$$

(La molécula vibrante pasa otra vez por el origen con velocidad máxima positiva).

Estas son las mismas deducciones á que se ha llegado en el párrafo (4).

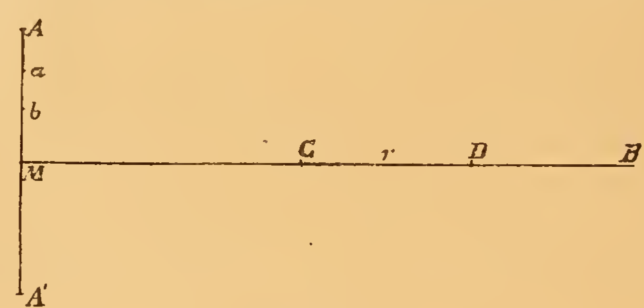


Figura 8.

8. Sea MB la dirección de propagación de un movimiento vibratorio iniciado en la molécula M (fig. 8), que vibra en la dirección AA'. Llamando p á la amplitud MA de la vibración, la distancia Ma, recorrida por la molécula vibrante en el tiempo t, será:

$$x = p \,.\, \mathrm{sen}\, 2\pi \frac{t}{T}; \qquad (1)$$

que es la ecuación de los espacios, deducida anteriormente para un medio cualquiera que podemos suponer que es el aire. Si la molécula M vibra ahora en otro medio dotado de menor elasticidad, la distancia recorrida por ella en el tiempo t será menor que Ma, por ejemplo, Mb, y es evidente que ese desplazamiento corresponde al originado en el primer caso (cuando el medio era el aire) durante el tiempo $t - t'$, llamando t' al invertido por la molécula vibrante en recorrer el espacio ba. Así, el valor del referido desplazamiento estará expresado por la ecuación:

$$x = p \,.\, \text{sen}\left(2\pi \frac{t - t'}{T}\right) = p \,.\, \text{sen}\left(2\pi \frac{t}{T} - 2\pi \frac{t'}{T}\right), \qquad (2)$$

que se deduce de la (1) sustituyendo t por $t - t'$.

Para hallar el valor de t' considérese nuevamente que el medio es el aire, suponiendo, además, que mientras la molécula vibrante recorre el espacio Mb en el tiempo $t - t'$, se ha propagado el movimiento vibratorio hasta el punto C, y que, del mismo modo, mientras llega á a en el tiempo t, se propaga hasta D. Siendo estos movimientos de propagación *uniformes*, se puede establecer la proporcionalidad entre los espacios y los tiempos, y así:

$$MD : MC :: t : t - t'; \quad MD - MC' = r : MD :: t' : t;$$

$$t' = \frac{r \,.\, t}{M \,.\, D}.$$

MD es la distancia á que se ha propagado el movimiento vibratorio en el aire, durante el tiempo t; de modo que designando por V la velocidad de propagación en ese medio,

$$MD = V \,.\, t.$$

Haciendo $V = 1$; $MD = t$, valor que sustituído en el de t' le convierte en

$$t' = r.$$

Llevando este último valor de t' á la ecuación (2), resulta:

$$x = p \,.\, \text{sen}\left(2\pi \frac{t}{T} - 2\pi \frac{r}{T}\right). \qquad (3)$$

Siendo T el período de la vibración, y propagándose el movimiento vibratorio, durante ese tiempo, una longitud de onda, cuyo valor en el aire designaremos por λ, se puede establecer la siguiente igualdad:

$$\lambda = V \,.\, t;$$

y como se ha adoptado V por unidad,

$$\lambda = T.$$

Será, pues, lícito escribir la ecuación (3) en esta forma:

$$x = p \,.\, \text{sen}\left(2\pi \frac{t}{T} - 2\pi \frac{r}{\lambda}\right); \qquad (4)$$

Dedúcese de los razonamientos y cálculos precedentes, que la ecuación (1) que hemos aplicado á vibraciones rectilíneas que se efectúan en el aire, debe transformarse en la (4) para las que se ejecutan en otro medio de menor elasticidad, en cuya ecuación se introduce un nuevo elemento, r, cuya significación vamos á hallar.

En la ecuación (4) $r = MD - MC$, es la diferencia entre las propagaciones del movimiento vibratorio en el aire, en los tiempos t y $t - t'$, ó sea, cuando la molécula vibrante pasa por los puntos b y a de su trayectoria. Se admite que, en medios de diferente naturaleza, el movimiento vibratorio se propaga hasta el mismo punto cuando la molécula vibrante, origen de dicho movimiento, ocupa la misma posición en su trayectoria; de modo que si cuando en el aire pasa por b, el movimiento se ha propagado hasta C, en otro medio, al ocupar la molécula vibrante la misma posición b, el movimiento ondulatorio habrá llegado al mismo punto C.

Se infiere de lo anteriormente expuesto, que un movimiento vibratorio se propaga en el aire hasta el punto D, durante el tiempo t, y

que, en ese mismo tiempo, el movimiento ondulatorio no llega más que hasta C en otro medio. Así, $MD - MC = r$ representa la *diferencia de marcha* originada durante el tiempo t, por efecto de propagarse aquél en un medio menos elástico que el aire, en vez de hacerlo en éste. Estas diferencias de marcha se expresan en múltiplos enteros ó fraccionarios de λ, longitud de onda en el aire, denominándose también *retardos*. Designando por V, V', respectivamente, las velocidades de propagación en el aire y en el medio menos elástico,

$$\left.\begin{array}{l} MD = V \,.\, t \\ MC = V' \,.\, t \end{array}\right\} MD - MC = r = t\,(V - V').$$

Siendo $V - V'$ constante, se deduce que aumenta r á medida que es mayor t, y, por consiguiente, tiene un valor variable.

Si durante el tiempo t se ha propagado el movimiento vibratorio á una distancia igual al espesor e de un medio menos elástico que el aire, y después penetra en éste, el valor de r permanecerá ya constante y será igual al retardo adquirido al atravesar el espesor e de aquel medio.

Si en la ecuación (4) se hace $2\pi \frac{r}{\lambda} = \varphi$, á cuyo valor angular se le da el nombre de *anomalía*, resultará:

$$x = p \,.\, \operatorname{sen}\left(2\pi \frac{t}{T} - \varphi\right); \qquad (5)$$

II.—Aplicación de las leyes del movimiento vibratorio ondulatorio á la teoría de la luz.

9. Las leyes del movimiento vibratorio ondulatorio tienen aplicación inmediata á la teoría de la luz, la cual explica todos los fenómenos luminosos conocidos hasta ahora. Iniciada por el holandés Huyghens, pero sin adquirir su completo desarrollo hasta principios del siglo pasado, merced á los trabajos de Fresnel, está fundada en la hipótesis de que el espacio y todos los cuerpos que en él se encuentran se hallan ocupados por una sustancia eminentemente elástica, á la cual se ha llamado *éter*, y que la luz se produce y transmite siguiendo las leyes del movimiento vibratorio-ondulatorio de

las moléculas etéreas. La producción de la luz, según esta hipótesis, se verifica por un impulso inicial y las vibraciones consiguientes de las moléculas de éter que se encuentran entre las del cuerpo luminoso, cuyas vibraciones se propagan, á través del éter que llena el espacio, hasta el que rodea al órgano visual y al nervio óptico, produciendo en nosotros la sensación especial á que llamamos *luz*. La *intensidad de la luz* depende de la del impulso inicial y es *la fuerza viva media desarrollada por las moléculas vibrantes durante el período de la vibración.*

10. *Intensidad de una vibración luminosa.*—Según la definición anterior, y llamando I á la intensidad, será:

$$I = mv^2.$$

Sustituyendo en lugar de v su valor dado, por la ecuación de las velocidades (párrafo 7),

$$I = m \,.\, a^2 \frac{4\pi^2}{T^2} \cos^2\left(2\pi \frac{t}{T}\right);$$

y siendo

$$\cos^2\left(2\pi \frac{t}{T}\right) = \frac{1 + \cos 4\pi \dfrac{t}{T}}{2},$$

$$I = m \,.\, a^2 \frac{2\pi^2}{T^2}\left(1 + \cos 4\pi \frac{t}{T}\right).$$

En el valor anterior de I, el factor encerrado dentro del paréntesis es el único variable con el valor que adquiere el tiempo t, dentro del período T. Demos á t diversos valores para deducir el medio de $\left(1 + \cos 4\pi \frac{t}{T}\right)$:

$$t = O; \quad 4\pi \frac{t}{T} = 0; \quad \cos 4\pi \frac{t}{T} = +1;$$

$$t = \frac{T}{8}; \quad 4\pi \frac{t}{T} = \frac{\pi}{2}; \quad \cos 4\pi \frac{t}{T} = 0;$$

$$t = \frac{T}{4}; \quad 4\pi \frac{t}{T} = \pi; \quad \cos 4\pi \frac{t}{T} = -1;$$

$$t = \frac{3}{8} T; \quad 4\pi \frac{t}{T} = \frac{3}{2} \pi; \quad \cos 4\pi \frac{t}{T} = 0;$$

$$t = \frac{T}{2}; \quad 4\pi \frac{t}{T} = 2\pi; \quad \cos 4\pi \frac{t}{T} = +1.$$

De manera que, durante el primer semiperíodo de la vibración, el valor de $\cos 4\pi \frac{t}{T}$ oscila de $+1$ á -1; lo mismo sucede en el segundo semiperíodo, pudiendo afirmarse que el valor medio de $\cos 4\pi \frac{t}{T}$ durante el período es igual á cero, y asi

$$\left(1 + \cos 4\pi \frac{t}{T}\right) = 1$$

$$I = \frac{2\pi^2}{T^2} m \,.\, a^2. \qquad (6)$$

Siendo constante el factor $\frac{2\pi^2}{T^2} m = C$, las intensidades luminosas son proporcionales al segundo factor a^2, que es *el cuadrado de la amplitud.*

Se admite que el *color* es función del período T de la vibración, el cual es variable. Según se ha dicho antes, la longitud de onda es la distancia á que se propaga el movimiento vibratorio durante el período de la vibración. Cuando la propagación se verifica en el vacío, *su velocidad es la misma en las vibraciones de diferente período, y, por consiguiente, las longitudes de onda son proporcionales á las duraciones de los períodos.*

COMPOSICIÓN DE VARIAS VIBRACIONES RECTILÍNEAS ARMÓNICAS

11. *Resultante de varias vibraciones que se efectúan en la misma dirección.*—Un número cualquiera de vibraciones armónicas, dirigidas según la misma recta, equivale á cierta vibración simple de la misma dirección, y cuya ecuación es fácil de obtener.

Llamemos p, p', p''... las amplitudes de esas vibraciones componentes, $\varphi, \varphi', \varphi''$... sus respectivas anomalías, P y Φ la amplitud y la anomalía de la vibración resultante. Debe verificarse, para cualquier valor de t, la siguiente igualdad:

$$P \operatorname{sen}\left(2\pi \frac{t}{T} - \Phi\right) = p \operatorname{sen}\left(2\pi \frac{t}{T} - \varphi\right) + p' \operatorname{sen}\left(2\pi \frac{t}{T} - \varphi'\right) +$$
$$+ p'' \operatorname{sen}\left(2\pi \frac{t}{T} - \varphi''\right) + \ldots$$

Desarrollando los senos de diferencias de arcos,

$$P \cos\Phi \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} - P \operatorname{sen}\Phi \cos 2\pi \frac{t}{T} = \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$$
$$(p \,.\, \cos\varphi + p' \cos\varphi' + p'' \cos\varphi'' + \ldots) - \cos 2\pi \frac{t}{T}$$
$$(p \operatorname{sen}\varphi + p' \operatorname{sen}\varphi' + p'' \operatorname{sen}\varphi'' + \ldots).$$

Los coeficientes de $\operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$ y $\cos 2\pi \frac{t}{T}$ han de ser iguales en las dos miembros, y se obtienen por esa condición las dos siguientes igualdades:

$$\left.\begin{aligned} P \cos \Phi &= p \cos\varphi + p' \cos\varphi' + p'' \cos\varphi'' + \ldots \\ P \operatorname{sen} \Phi &= p \operatorname{sen}\varphi + p' \operatorname{sen}\varphi' + p'' \operatorname{sen}\varphi'' + \ldots \end{aligned}\right\} \quad (7).$$

Dadas estas expresiones, se pueden hallar geométricamente los valores de P y Φ del modo siguiente:

Si se traza desde el punto O (fig. 9), tomado como origen, una línea poligonal cuyos lados sucesivos OA, AB, BC... representen las longitudes p, p', p''..., y formen con una recta arbitraria OM ángulos respectivamente iguales á $\varphi, \varphi', \varphi''$, la recta OC, que cierra el polígono, tiene la longitud P, y forma con OM el ángulo Φ, como es fácil demostrar siguiendo la construcción de la figura.

En efecto:

$$OC'' = OC \,.\, \cos C'' OC.$$

$$\left.\begin{array}{l} OC'' = OA' + A'B'' + B''C'' \\ OA' = p.\cos\varphi \\ A'B'' = p'.\cos\varphi' \\ B''C'' = BC' = p''.\cos\varphi'' \end{array}\right\} CO.\cos C''OC = p.\cos\varphi + p'.\cos\varphi' + p''.\cos\varphi''.$$

De igual modo se demostraría que

$$CO \,.\, \mathrm{sen}\, C'' OC = p \,.\, \mathrm{sen}\varphi + p' \,\mathrm{sen}\varphi' + p'' \,.\, \mathrm{sen}\varphi''.$$

Comparando estas igualdades con las (7), resulta que los segundos miembros son respectivamente iguales, luego

$$OC \,.\, \cos C'' OC = P \,.\, \cos \Phi$$

$$OC \,.\, \mathrm{sen}\, C'' OC = P \,.\, \mathrm{sen}\, \Phi.$$

Dividiendo una por otra estas dos igualdades,

$$\mathrm{tang}\, C'' OC = \mathrm{tang}\, \Phi;$$

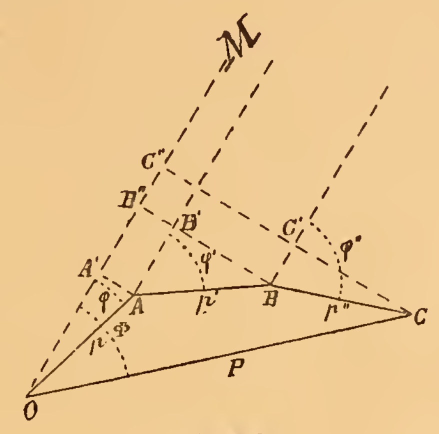


Figura 9.

de donde

$$C'' OC = \Phi;$$

y, por consiguiente,

$$OC = P.$$

En el caso de que las vibraciones componentes sean dos, las ecuaciones (7) de condición se reducen á las siguientes:

$$P \,.\, \cos \Phi = p \,.\, \cos \varphi + p' \,.\, \cos\varphi'$$

$$P \,.\, \mathrm{sen}\, \Phi = p \,.\, \mathrm{sen}\, \varphi + p' \,.\, \mathrm{sen}\, \varphi'.$$

Elevándolas al cuadrado, y sumándolas miembro á miembro, es obtiene:

$$P^2 (\text{sen}^2 \Phi + \cos^2 \Phi) = p^2 (\text{sen}^2 \varphi + \cos^2 \varphi) + p' (\text{sen}^2 \varphi' + \cos^2 \varphi') +$$
$$+ 2 p . p' (\cos \varphi . \cos \varphi' + \text{sen} \varphi . \text{sen} \varphi');$$

y siendo

$$\cos \varphi . \cos \varphi' + \text{sen} \varphi . \text{sen} \varphi' = \cos (\varphi - \varphi'),$$
$$P^2 = p^2 + p'^2 + 2 p . p' \cos (\varphi - \varphi').$$

Si $\varphi - \varphi'$ es igual á cero ó á un número par de semicircunferencias, $\cos (\varphi - \varphi') = 1$; y entonces,

$$P^2 = p^2 + p'^2 + 2p . p' = (p + p')^2; \quad P = p + p';$$

es decir, *la amplitud de la vibración resultante es la suma de las componentes.*

Siendo

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= 2\pi \frac{r}{\lambda} \\ \varphi' &= 2\pi \frac{r'}{\lambda} \end{aligned}\right\} \varphi - \varphi' = 2\pi \frac{r - r'}{\lambda},$$

$r - r'$ es el retardo de uno de los movimientos vibratorios con respecto al otro, y si es igual á λ, $\varphi - \varphi' = 2\pi$; $\cos (\varphi - \varphi') = 1$. De modo que, *cuando el retardo relativo de dos movimientos vibratorios es igual á una longitud de onda, la amplitud de la vibración resultante es la suma de las amplitudes correspondientes á cada uno de dichos movimientos.*

Cuando $\varphi - \varphi'$ es un número impar de semicircunferencias,

$$\cos (\varphi - \varphi') = -1;$$

y así:

$$P^2 = p^2 + p'^2 - 2pp' = (p - p')^2; \quad P = p - p'.$$

La amplitud de la resultante es la diferencia de las de las componen-

tes. Esto sucede cuando $r - r' = \frac{1}{2}\lambda$, y, por consiguiente, $\varphi - \varphi' = \pi$; $\cos(\varphi - \varphi') = -1$.

Finalmente, en el caso de que $\varphi - \varphi'$ sea un número impar de cuadrantes de circunferencia, $\cos(\varphi - \varphi') = 0$, de donde resulta:

$$P^2 = p^2 + p'^2;$$

lo cual significa que *la intensidad de la resultante es igual á la suma de las intensidades de las componentes*. Estas últimas se denominan, en ese caso, *vibraciones conjugadas*. Eso sucede cuando el retardo relativo de los dos movimientos vibratorios es igual á $\frac{1}{4}\lambda$, en cuyo caso,

$$\varphi - \varphi' = 2\pi \frac{r - r'}{\lambda} = 2\pi \frac{1}{4} = \frac{\pi}{2}; \quad \cos(\varphi - \varphi') = 0.$$

Se deduce de las ecuaciones (7), dividiendo la segunda por la primera:

$$\operatorname{tang}\Phi = \frac{p \,.\, \operatorname{sen}\varphi + p' \,.\, \operatorname{sen}\varphi' + p'' \,.\, \operatorname{sen}\varphi'' + \dots}{p \,.\, \cos\varphi + p' \,.\, \cos\varphi' + p'' \,.\, \cos\varphi'' + \dots};$$

cuya expresión da el valor de la anomalía Φ.

RESULTANTE DE DOS VIBRACIONES PERPENDICULARES

12. Sean las dos vibraciones Op, Oq (fig. 10), cuyas amplitudes designaremos por p, q, respectivamente, suponiendo que sus anomalías son iguales; las ecuaciones de sus desplazamientos serán, ecuación (5):

$$x = p \,.\, \operatorname{sen}\left(2\pi \frac{t}{T} - \varphi\right),$$

$$y = q \,.\, \operatorname{sen}\left(2\pi \frac{t}{T} - \varphi\right).$$

Eliminando t entre estas dos ecuaciones, se obtendrá la de la tra-

yectoria de la molécula O, solicitada por las dos vibraciones rectilíneas perpendiculares Op, Oq. Para eso bastará dividir una por otra las anteriores ecuaciones, con lo cual resulta:

$$\frac{x}{y} = \frac{p}{q}; \quad x = \frac{p}{q} y;$$

cuya ecuación es la de la línea recta Om. Por consiguiente: *la resultante de dos vibraciones rectilíneas perpendiculares, cuyas anomalías son iguales, es una vibración rectilínea.* La amplitud de esa vibración es evidentemente:

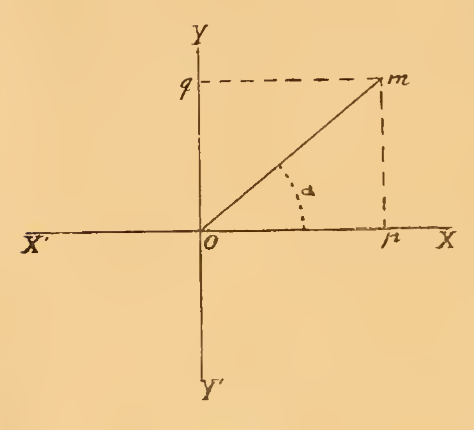


Figura 10.

$$Om = \frac{p}{\cos\alpha} = \frac{q}{\operatorname{sen}\alpha};$$

designando por α el ángulo que forma la resultante con la componente x.

Puede establecerse, recíprocamente, *que una vibración rectilínea puede descomponerse en dos perpendiculares, cuyas anomalías son iguales, y sus amplitudes están determinadas, designando por* m *la de la resultante, por las expresiones* $p = m . \cos\alpha$; $q = m . \operatorname{sen}\alpha$.

13. *Vibraciones elípticas.*—Supongamos ahora que las vibraciones perpendiculares x, y, tienen las anomalías desiguales φ, ψ. Las ecuaciones de dichas vibraciones serán:

$$\left.\begin{aligned} x &= p \,.\, \operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} - \varphi\right)\ldots \\ y &= q \,.\, \operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} - \psi\right)\ldots \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Hallemos, como en el caso anterior, la ecuación de la trayectoria que describe la molécula cuando está solicitada por las dos vibraciones, cuyas ecuaciones son las anteriores.

Si se cambia el origen del tiempo, de modo que, designando por t' el nuevo, se satisfaga la condición de que

$$2\pi\frac{t}{T}=2\pi\frac{t'}{T}+\varphi,$$

las ecuaciones (8) se convierten en las siguientes:

$$\left.\begin{aligned} x&=p\,.\,\mathrm{sen}\,2\pi\frac{t'}{T}\\ y&=q\,.\,\mathrm{sen}\left(2\pi\frac{t'}{T}+\varphi-\psi\right)\end{aligned}\right\}\qquad(9)$$

Eliminando t' entre estas dos ecuaciones, obtendremos una ecuación general, que será la de la trayectoria de la molécula solicitada por las dos vibraciones rectilíneas perpendiculares.

La primera de las ecuaciones (9) se transforma en la siguiente:

$$\mathrm{sen}\,2\pi\frac{t'}{T}=\frac{x}{p};\qquad(10)$$

Desarrollando en la segunda $\mathrm{sen}(2\pi\frac{t'}{T}+(\varphi-\psi))$, y sustituyendo el anterior valor de $\mathrm{sen}\,2\pi\frac{t'}{T}$, resultará:

$$y=q\,.\,\mathrm{sen}\,2\pi\frac{t'}{T}\cos(\varphi-\psi))+q\,.\cos 2\pi\frac{t'}{T}\,\mathrm{sen}(\varphi-\psi);$$

$$y=q\,.\,\frac{x}{p}\cos(\varphi-\psi)+q\cos 2\pi\frac{t'}{T}\,\mathrm{sen}(\varphi-\psi);$$

$$py=q\,.\,x\cos(\varphi-\psi)+pq\cos 2\pi\frac{t'}{T}\,\mathrm{sen}(\varphi-\psi);$$

despejando $\cos 2\pi\frac{t'}{T}$,

$$\cos 2\pi\frac{t'}{T}=\frac{py-qx\cos(\varphi-\psi)}{pq\,.\,\mathrm{sen}(\varphi-\psi)};\qquad(11)$$

Elevando al cuadrado las ecuaciones (10) y (11), y sumándolas ordenadamente:

$$1 = \frac{x^2}{p^2} + \frac{p^2 y^2 + q^2 x^2 \cos^2(\varphi - \psi) - 2pq \cos(\varphi - \psi) xy}{p^2 q^2 \operatorname{sen}^2(\varphi - \psi)};$$

$$p^2 q^2 \operatorname{sen}^2(\varphi - \psi) = q^2 x^2 \operatorname{sen}^2(\varphi - \psi) + p^2 y^2 + q^2 x^2 \cos^2(\varphi - \psi) -$$
$$- 2pq \cos(\varphi - \psi) xy;$$

$$p^2 q^2 \operatorname{sen}^2(\varphi - \psi) = q^2 x^2 (\operatorname{sen}^2(\varphi - \psi) + \cos^2(\varphi - \psi)) + p^2 y^2 -$$
$$- 2pq \,.\, \cos(\varphi - \psi) xy;$$

$$q^2 x^2 + p^2 y^2 - 2pq \cos(\varphi - \psi) xy = p^2 q^2 \operatorname{sen}^2(\varphi - \psi); \quad (12)$$

Esta ecuación, como enseña la Geometría analítica, es la de una elipse referida á dos diámetros perpendiculares. Queda así demostrado el siguiente teorema:

Una molécula de un medio elástico, solicitada por dos vibraciones rectilíneas perpendiculares, de diferentes anomalías, ejecuta vibraciones elípticas.

14. Supongamos que Op, Oq son las dos vibraciones perpendiculares, cuyas anomalías son φ, ψ, y que producen la resultante elíptica *abcdefgh* (fig. 11). La molécula O, solicitada simultáneamente por aquéllas, recorrerá dicha elipse en el período T. La ecuación (12) de la elipse está referida á los ejes Op, Oq, que son las direcciones de las vibraciones rectilíneas componentes. Cuando la molécula que recorre la trayectoria elíptica ocupa la posición c, pasaria por los puntos p y c' si estuviera solicitada por cada una de las vibraciones Op, Oq. Por consiguiente, proyectando los diferentes puntos de la elipse sobre los ejes Op, Oq, se obtienen las posiciones en que se encontraría la molécula O si obedeciera

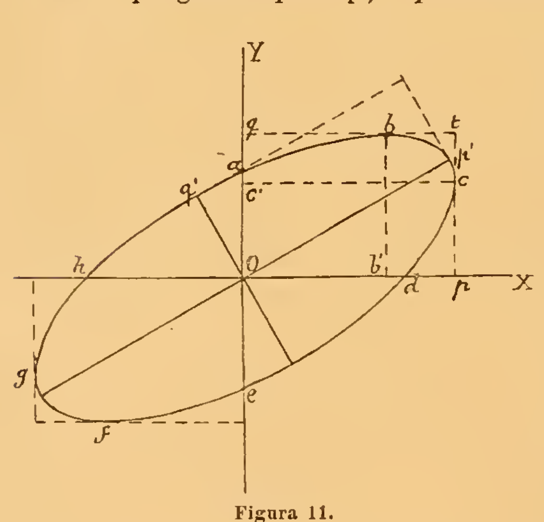


Figura 11.

sólo á una de las vibraciones rectilíneas. Trazando por los puntos p, q, que corresponden á los máximos desplazamientos, perpendiculares á los ejes Op, Oq, dichas rectas deben ser tangentes á la elipse resultante, pues si no lo fueran, podrian trazarse esas tangentes paralelamente á aquellas líneas por puntos situados á la derecha ó á la izquierda de p, ó por encima ó por debajo de q, en cuyo caso estos puntos no corresponderían á los desplazamientos máximos, como se ha supuesto.

Para hallar los puntos en que la elipse corta al eje Oq, ó de las y, hagamos $x = 0$ en la ecuación (12), y resultará:

$$p^2 y^2 = p^2 q^2 . \operatorname{sen}^2 (\varphi - \psi); \quad y = \pm q . \operatorname{sen}(\varphi - \psi) \qquad (13)$$

De un modo análogo se hallan los puntos de intersección con el eje de las x, para las cuales

$$x = \pm p . \operatorname{sen}(\varphi - \psi) \qquad (14)$$

La elipse *abcdefgh* de la figura 11 puede ser igualmente la resultante de una infinidad de pares de vibraciones rectilíneas perpendiculares que pasen por su centro. Para un par cualquiera de ellas, sus amplitudes se obtienen trazando tangentes á la elipse, paralelas á dichas vibraciones; las intersecciones de esas líneas con las direcciones de vibración que les son perpendiculares, son los puntos de máximo desplazamiento, y sus distancias al centro, las amplitudes.

15. Concretándonos al par que coincide con los ejes de la elipse, se sabe que la tangente trazada á esa curva, por la extremidad de un eje, es paralela al otro; por consiguiente, y con arreglo á la construcción indicada anteriormente, los puntos de máximo desplazamiento coinciden con los de intersección de la elipse con sus ejes. Así, en las ecuaciones (13) y (14)

$$y = \pm q,$$
$$x = \pm p;$$

y para que eso suceda es preciso que

$$\operatorname{sen}(\varphi - \psi) = 1,$$

ó que $\varphi - \psi$ sea igual á $\frac{\pi}{2}$ ó á $(4n + 1)\frac{\pi}{2}$.

Queda así demostrado el siguiente teorema:

Las anomalías de las vibraciones axiles, en una vibración elíptica, difieren en $\frac{\pi}{2}$ *ó en un número entero de circunferencias más* $\frac{\pi}{2}$.

Haciendo en la ecuación (12), $\operatorname{sen}(\varphi - \psi) = 1$; $\cos(\varphi - \psi) = 0$, $q^2 x^2 + p^2 y^2 = p^2 q^2$; $\frac{x^2}{p^2} + \frac{y^2}{q^2} = 1$, que es la ecuación de la elipse $abcdefg$, referida á sus ejes $Op'\ Oq'$. Designando las magnitudes de esos ejes por A, B,

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{y^2}{B^2} = 1.$$

Las ecuaciones de las vibraciones componentes de una elíptica, en las direcciones de sus ejes, ó *vibraciones axiles*, se deducen de las (10) y (11), haciendo en ellas

$$\operatorname{sen}(\varphi - \psi) = 1; \quad \cos(\varphi - \psi) = 0; \quad p = A; \quad q = B:$$

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} = \frac{x}{A}; \quad x = A \,.\, \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}; \\ &\cos 2\pi \frac{t}{T} = \frac{A \,.\, y}{A \,.\, B} = \frac{y}{B}; \quad y = B \,.\, \cos 2\pi \frac{t}{T} \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

16. *Vibraciones rectilíneas.*—Si en la ecuación (12) de una vibración elíptica, $\varphi - \psi = 0 = n\pi$, en cuyo caso,

$$\operatorname{sen}(\varphi - \psi) = 0; \quad \cos(\varphi - \psi) = \pm 1,$$

resultará:

$$q^2 x^2 + p^2 y^2 + 2pqxy = 0; \quad (qx + py)^2 = 0; \quad qx + py = 0;$$

$$y = -\frac{q}{p}\, x.$$

(Cuando $\varphi - \psi = n\pi$, siendo n un número impar, en cuyo caso $\cos(\varphi - \psi) = -1$.)

$$q^2 x^2 + p^2 y^2 - 2pqxy = 0; \quad (qx - py)^2 = 0; \quad qx - py = 0;$$

$$y = \frac{q}{p}\, x.$$

(Cuando $\varphi - \psi = n\pi$, siendo n un número par, en cuyo caso $\cos(\varphi - \psi) = +1$.)

En uno y otro caso, las ecuaciones de las trayectorias corresponden á líneas rectas, y, por consiguiente, la vibración elíptica se ha convertido en rectilínea. En el párrafo (12) hemos considerado el caso particular en que $\varphi - \psi = 0$.

Puede establecerse, recíprocamente, *que una vibración rectilínea puede descomponerse en otras dos perpendiculares, cuyas anomalías sean iguales ó difieran en un número entero de semicircunferencias.*

Cuando la ecuación de la línea recta es,

$$y = -\frac{q}{p}x,$$

$-\frac{q}{p}$ es el coeficiente angular ó tangente del ángulo que la resultante rectilínea forma con el eje de las x. En el caso actual, dicha tangente es negativa, y también lo será el ángulo, ó bien excederá éste de 90°. Por consiguiente, la dirección de la vibración resultante atravesará los cuadrantes pOY' y qOX' (fig. 10).

Cuando la ecuación de dicha resultante es:

$$y = \frac{q}{p}x,$$

atravesará los cuadrantes pOY, $X'OY'$.

17. *Vibraciones circulares.*—Cuando los ejes A, B, de la elipse vibratoria son iguales, ésta se convierte en un círculo, y las componentes, según dichos ejes, tendrán las siguientes ecuaciones:

$$x = r \,.\, \text{sen}\, 2\pi \frac{t}{T},$$

$$y = r \,.\, \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

siendo r el radio de la vibración.

Una molécula animada de movimiento vibratorio circular de radio r, describe la circunferencia correspondiente á ese radio, durante el tiempo T del período, con movimiento uniforme.

Se origina una vibración circular, del modo siguiente:

Supongamos que la vibración rectilínea Om (fig. 10), se descom-

pone al atravesar un medio en las Op, Oq, siendo $\alpha = 45°$, y la diferencia de anomalías de esas vibraciones, $\varphi - \psi = \frac{\pi}{2}$. Si hacemos $Om = 1$,

$$p = \cos\alpha; \quad p^2 = \cos^2\alpha = \cos^2 45° = \frac{1}{2}$$

$$q = \operatorname{sen}\alpha; \quad q^2 = \operatorname{sen}^2\alpha = \operatorname{sen}^2 45° = \frac{1}{2}.$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación general de la resultante de dos vibraciones rectilíneas perpendiculares de diferente anomalía, que es la (12), y teniendo presente que cuando

$$\varphi - \psi = \frac{\pi}{2}, \quad \operatorname{sen}(\varphi - \psi) = 1, \quad \cos(\varphi - \psi) = 0,$$

resultará:

$$\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{2}y^2 = \frac{1}{4}; \quad 2x^2 + 2y^2 = 1;$$

que es la ecuación de un círculo, puesto que son iguales los coeficientes de x^2 é y^2. Queda así demostrado el siguiente teorema:

Cuando una vibración rectilínea incidente se descompone en dos rectangulares con las cuales forma ángulos de 45°, y éstas poseen anomalías que difieren en $\frac{\pi}{2}$, *la vibración resultante es circular.*

Siendo

$$\left.\begin{array}{l} \varphi = 2\pi \dfrac{r}{\lambda} \\ \psi = 2\pi \dfrac{r'}{\lambda} \end{array}\right\} \varphi - \psi = 2\pi \frac{r - r'}{\lambda}.$$

Cuando

$$\varphi - \psi = \frac{\pi}{2}; \quad 2\pi \frac{r - r'}{\lambda} = \frac{\pi}{2}; \quad \lambda = 4(r - r'); \quad r - r' = \frac{1}{4}\lambda.$$

Lo que equivale á decir: para que dos movimientos vibratorios

rectilíneos, como los supuestos anteriormente, den origen á una vibración circular, es preciso que la diferencia de sus retardos sea igual á $\frac{1}{4}\lambda$.

Si la vibración circular *abcd* (fig. 12) es la resultante de las dos rectilíneas rectangulares *ac, bd,* la molécula *O* estará en *a* al cabo de $\frac{1}{4}T$, obedeciendo al movimiento que le imprime la primera vibración, mientras que todavía estaría en el origen obedeciendo al impulso de la segunda. Transcurrido $\frac{1}{2}T$, la molécula *O* vuelve al origen, siguiendo la primera vibración, siendo así que estaría en *b* siguiendo la segunda, ó sea la posición correspondiente al primer cuarto de período. El retardo de una de las vibraciones con respecto á la otra es, pues,

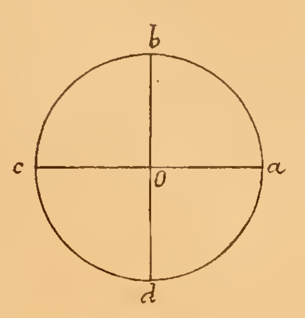


Figura 12.

$$\frac{1}{2}T - \frac{1}{4}T = \frac{1}{4}T.$$

Se puede, por consiguiente, enunciar el siguiente teorema:

Una vibración circular es la resultante de dos rectilíneas rectangulares, cuyo retardo relativo es de $\frac{1}{4}T$; ó bién, *una vibración circular puede descomponerse en un par cualquiera de vibraciones rectilíneas que formen ángulo recto, y cuyo retardo relativo sea de* $\frac{1}{4}T$.

18. *Sentido del movimiento en las vibraciones elípticas y circulares.*—Las ecuaciones de las vibraciones axiles de una elíptica son (ecuaciones 15):

$$x = A \,.\, \text{sen}\, 2\pi \frac{t}{T}$$

$$y = B \,.\, \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Primer caso.—Si á partir del origen del tiempo, y durante el pri-

mer cuarto de T, x, y, son siempre positivos, las anteriores ecuaciones podrán escribirse asi:

$$x = + A \cdot \text{sen}\, 2\pi \frac{t}{T}$$

$$y = + B \cdot \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Si se divide la segunda de las anteriores ecuaciones por la primera

$$\frac{y}{x} = \frac{B}{A} \cot \cdot 2\pi \frac{t}{T}.$$

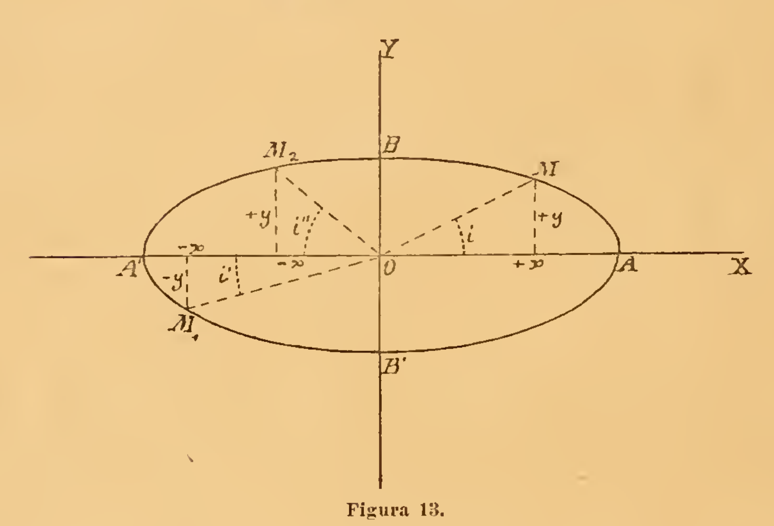


Figura 13.

La relación $\frac{y}{x}$ es la tangente del ángulo i que forma con el eje OA (fig. 13) el radio vector de la molécula vibrante M, y como en el primer cuarto de T, x, y son constantemente positivos, dicha molécula M recorrerá en ese tiempo el cuadrante de elipse BMA.

Según eso,

$$\text{tang}\, i = \frac{B}{A} \cot \cdot 2\pi \frac{t}{T} = \frac{B}{A} \cdot \frac{1}{\text{tang}\, 2\pi \frac{t}{T}}.$$

En el origen del tiempo, $t = 0$; $\quad \frac{1}{\text{tang}\, 2\pi \frac{t}{T}} = \infty$;

$$\text{tang}\, i = \infty; \quad i = 90^\circ.$$

La molécula vibrante se hallará, así, en B, en el origen del tiempo.

Si aumenta t disminuye tang i, y, por consiguiente, también el ángulo i; luego la molécula vibrante se moverá de B hacia A en sentido *dextrogiro*.

Segundo caso.—Durante el primer cuarto de período, x, y son ambos negativos.

Las ecuaciones de las vibraciones axiles serán:

$$x = -A \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$$

$$y = -B \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Y la relación $\frac{y}{x} = \frac{-B}{-A} \cdot \frac{1}{\operatorname{tang} 2\pi \frac{t}{T}}$ es la tangente del ángulo i' que forma con el eje OA' (fig. 13) el radio vector de la molécula M_1, que en el primer cuarto de período recorre el cuadrante de elipse $B'M_1A'$.

Cuando $t = 0$; $\operatorname{tang} i' = \frac{B}{A} \cdot \frac{1}{\operatorname{tang} 2\pi \frac{t}{T}} = +\infty$; $i' = 90°$; y la molécula vibrante se hallará en B'.

Aumentando t disminuye i', y la molécula vibrante va de B' hacia A′ con movimiento *dextrogiro*.

Tercer caso.—Durante el primer cuarto de período es y positivo, x negativo.

Las ecuaciones de las vibraciones axiles serán:

$$x = -A \,.\, \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$$

$$y = +B \,.\, \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

La relación $\frac{y}{x} = \frac{+B}{-A} \cdot \frac{1}{\tan 2\pi \frac{t}{T}} = -\frac{B}{A} \cdot \frac{1}{\tan 2\pi \frac{t}{T}}$ es la

tangente del ángulo i'' que forma el radio vector de la molécula vibrante M_2 (fig. 13), que en el primer cuarto de período recorre el cuadrante BM_2A'.

Cuando $t=0$, $\tan i'' = -\frac{B}{A}\frac{1}{\tan 2\pi\frac{t}{T}} = -\infty$; $i'' = -90°$.

La molécula vibrante se hallará en B en el origen del tiempo. Cuando t aumenta, el valor negativo de $\tan i''$ disminuye, y también el del ángulo i'', cuyo límite es cero. La molécula vibrante se mueve, pues, de B á A' con movimiento *levogiro*.

Cuarto caso.—Durante el primer cuarto de período son: y negativo, x positivo.

Se demostraría de un modo análogo al empleado en los casos anteriores que en el origen del tiempo la molécula vibrante se halla en B', y se mueve hacia A, cuando t aumenta, con movimiento *levogiro.*

De la anterior discusión respecto al sentido del movimiento en una vibración elíptica, se deduce la siguiente regla:

Cuando en las ecuaciones de las vibraciones axiles de una elíptica, los coeficientes de $\operatorname{sen} 2\pi\frac{t}{T}$ *y de* $\cos 2\pi\frac{t}{T}$ *son de igual signo, la vibración elíptica es dextrogira, y si tienen signo contrario, levogira.*

La misma regla se aplica á las vibraciones circulares.

19. *Descomposición de una vibración elíptica en dos vibraciones circulares de movimiento inverso.*—Consideremos una vibración elíptica cuyas componentes axiles tienen las siguientes ecuaciones:

$$x = A \operatorname{sen} 2\pi\frac{t}{T}$$

$$y = B \cos 2\pi\frac{t}{T}.$$

A y B son las amplitudes de esas componentes.

Podemos suponer que la vibración x se descompone en otras dos en la misma dirección, cuyas amplitudes sean p, p', y estén dotadas de la misma anomalía que la x Según lo expuesto en el párrafo (11), cuando la diferencia de anomalías es igual á cero, como en el caso actual, la amplitud de la resultante es la suma de las de las componentes, luego

$$A = p + p';$$

á cuya condición satisfacen los siguientes valores de p, p':

$$p = \frac{A+B}{2},$$

$$p' = \frac{A-B}{2},$$

puesto que su suma es igual á A.

Las ecuaciones de las componentes, según x, serán así:

$$x = \frac{A+B}{2} \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$$

$$x'' = \frac{A-B}{2} \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}.$$

De igual modo la vibración, según y, puede considerarse descompuesta en otras dos, en la misma dirección, cuyas amplitudes sean

$$q = \frac{A+B}{2}$$

$$q' = -\frac{A-B}{2}$$

cuyos valores satisfacen á la condición

$$q + q' = B.$$

Las ecuaciones de esas componentes, cuyas anomalías son iguales á las de la vibración y, serán:

$$y' = \frac{A+B}{2} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

$$y'' = -\frac{A-B}{2} \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Combinando las vibraciones rectangulares x', y', resultará una elíptica cuyas componentes axiles son:

$$x' = \frac{A+B}{2} \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T},$$

$$y' = \frac{A+B}{2} \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Esta vibración será circular y dextrogira, puesto que los coeficientes de $\operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$ y de $\cos 2\pi \frac{t}{T}$ son iguales y del mismo signo.

Combinando igualmente las vibraciones rectangulares

$$x'' = \frac{A-B}{2} \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T},$$

$$y'' = -\frac{A-B}{2} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

resulta una vibración circular levogira, por ser iguales y de diferente signo los coeficientes de $\operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$ y de $\cos 2\pi \frac{t}{T}$.

Queda, pues, demostrado el siguiente teorema:

Una vibración elíptica puede considerarse como compuesta de dos vibraciones circulares de sentido inverso. El radio de la dextrogira es igual á la semisuma algébrica de los ejes de la elipse; el de la levogira es igual á la semidiferencia de los mismos ejes.

20. *Determinación de las direcciones y magnitudes de los ejes de una vibración elíptica.*—Hemos visto anteriormente (13) que una vibración elíptica es la resultante de dos rectilíneas rectangulares, con diferentes anomalías, cuyas ecuaciones son:

$$\left.\begin{aligned} x &= p \,.\, \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} \\ y &= q \,.\, \operatorname{sen} \left(2\pi \frac{t}{T} + \varphi - \psi\right) \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

siendo p, q las amplitudes de las vibraciones según los ejes de las x y de las y.

La misma vibración elíptica puede considerarse como la resultante de dos rectilíneas perpendiculares, que siguen las direcciones de sus ejes A, B, y cuyas anomalías son Φ, Φ', verificandose la condición de que $\Phi - \Phi' = \frac{\pi}{2}$.

Sus ecuaciones serán de la misma forma que las (8):

$$\left.\begin{aligned} x &= A \operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} - \Phi\right) \\ y &= B \operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} - \Phi'\right) = B\cos\left(2\pi\frac{t}{T} - \Phi\right) \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Llamenos u al ángulo que forma el eje de las x, al cual están referidas las ecuaciones (16), con el eje A de la elipse, y supongamos que este último es el nuevo eje de las abscisas. Según las fórmulas generales de la Geometría analítica para la transformación de coordenadas, siendo el mismo el origen,

$$x' = x\cos u + y \operatorname{sen} u$$
$$y' = -x \operatorname{sen} u + y\cos u;$$

de modo que las ecuaciones (16), referidas á los nuevos ejes, serán:

$$\left.\begin{aligned} x &= p\cos u \operatorname{sen} 2\pi\frac{t}{T} + q \operatorname{sen} u \operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} + (\varphi - \psi)\right) \\ y &= -p \operatorname{sen} u \operatorname{sen} 2\pi\frac{t}{T} + q\cos u \operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} + (\varphi - \psi)\right) \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Pero como las ecuaciones de las vibraciones componentes de la misma elíptica, en las direcciones de sus ejes, que son los nuevos de coordenadas, son las ecuaciones (17), podrán igualarse respectivamente los segundos miembros de las (17) y (18), y así resulta:

$$A \operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} - \Phi\right) = p\cos u \,.\, \operatorname{sen} 2\pi\frac{t}{T} + q \operatorname{sen} u \operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} + (\varphi - \psi)\right).$$

$$B\cos\left(2\pi\frac{t}{T} - \Phi\right) = -p \operatorname{sen} u \,.\, \operatorname{sen} 2\pi\frac{t}{T} + q\cos u \operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} + (\varphi - \psi)\right).$$

Desarrollando los senos y cosenos de sumas y diferencias de arcos:

$$A \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} \cos\Phi - A \operatorname{sen}\Phi \cos 2\pi \frac{t}{T} = p \cos u \,.\, \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} +$$

$$+ q \operatorname{sen} u \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} \cos(\varphi - \psi) + q \operatorname{sen} u \,.\, \operatorname{sen}(\varphi - \psi) \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

$$B \cos 2\pi \frac{t}{T} \cos\Phi + B \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} \operatorname{sen}\Phi = -p \operatorname{sen} u \,.\, \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} +$$

$$+ q \cos u \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} \cos(\varphi - \psi) + q \cos u \,.\, \cos 2\pi \frac{t}{T} \operatorname{sen}(\varphi - \psi).$$

Sacando $\operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$ y $\cos 2\pi \frac{t}{T}$ como factores comunes,

$$(A \cos\Phi) \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} - (A \operatorname{sen}\Phi) \cos 2\pi \frac{t}{T} =$$

$$= (p \cos u + q \operatorname{sen} u \cos(\varphi - \psi)) \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} + (q \operatorname{sen} u \operatorname{sen}(\varphi - \psi)) \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

$$(B \cos\Phi) \cos 2\pi \frac{t}{T} + (B \operatorname{sen}\Phi) \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} =$$

$$= (-p \operatorname{sen} u + q \cos u \cos(\varphi - \psi)) \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} +$$

$$+ (q \cos u \operatorname{sen}(\varphi - \psi)) \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Para que se verifiquen las anteriores ecuaciones, será preciso que en cada una de ellas sean iguales los coeficientes de $\operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$ y $\cos 2\pi \frac{t}{T}$ de los dos miembros; de modo que resultarán así las cuatro siguientes ecuaciones de condición:

$$A \cos\Phi = p \cos u + q \operatorname{sen} u \cos(\varphi - \psi); \ldots\ldots \quad (19)$$

$$-A \operatorname{sen}\Phi = q \operatorname{sen} u \,.\, \operatorname{sen}(\varphi - \psi); \ldots\ldots \quad (20)$$

$$B \operatorname{sen}\Phi = -p \operatorname{sen} u + q \cos u \cos(\varphi - \psi); \ldots\ldots \quad (21)$$

$$B \cos\Phi = q \cos u \,.\, \operatorname{sen}(\varphi - \psi); \ldots\ldots \quad (22)$$

Multiplicando miembro á miembro las ecuaciones (19) y (21), se obtiene:

$$A \,.\, B \,.\cos\Phi \operatorname{sen}\Phi = -p^2 \cos u \operatorname{sen} u + pq \cos^2 u \,.\cos(\varphi - \psi) -$$
$$- pq \operatorname{sen}^2 u \,.\cos(\varphi - \psi) + q^2 \operatorname{sen} u \cos u \cos^2(\varphi - \psi) =$$
$$= -p^2 \cos u \operatorname{sen} u + pq \cos(\varphi - \psi)(\cos^2 u - \operatorname{sen}^2 u) +$$
$$+ q^2 \operatorname{sen} u \cos u \cos^2(\varphi - \psi).$$

Según las fórmulas generales de la Trigonometría,

$$\cos^2 u - \operatorname{sen}^2 u = \cos 2u$$
$$\operatorname{sen} u \cos u = \frac{1}{2} \operatorname{sen} 2u.$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación anterior,

$$A \,.\, B \,.\cos\Phi \operatorname{sen}\Phi = pq \cos 2u \cos(\varphi - \psi) - \frac{1}{2} p^2 \operatorname{sen} 2u +$$
$$+ \frac{1}{2} q^2 \operatorname{sen} 2u \,.\cos^2(\varphi - \psi); \;\ldots.. \qquad (23)$$

Multiplicando miembro á miembro las ecuaciones (20) y (22), se obtiene igualmente

$$- A \,.\, B \,.\cos\Phi \operatorname{sen}\Phi = \frac{1}{2} q^2 \operatorname{sen} 2u \,.\operatorname{sen}^2(\varphi - \psi); \;\ldots.. \qquad (24)$$

Y sumando las ecuaciones (23) y (24), resulta, finalmente:

$$pq \cos 2u \cos(\varphi - \psi) - \frac{1}{2} p^2 \operatorname{sen} 2u + \frac{1}{2} q^2 \operatorname{sen} 2u \cos^2(\varphi - \psi) +$$
$$+ \frac{1}{2} q^2 \operatorname{sen} 2u \operatorname{sen}^2(\varphi - \psi) = 0;$$
$$2pq \cos 2u \cos(\varphi - \psi) - p^2 \operatorname{sen} 2u + q^2 \operatorname{sen} 2u (\operatorname{sen}^2(\varphi - \psi) +$$
$$+ \cos^2(\varphi - \psi)) = 0;$$
$$2pq \cos 2u \cos(\varphi - \psi) - (p^2 - q^2) \operatorname{sen} 2u = 0,$$

y dividiendo todos los términos por $\cos 2u$,

$$2pq\cos(\varphi - \psi) - (p^2 - q^2)\tan 2u = 0;$$

$$\tan 2u = \frac{2pq\cos(\varphi - \psi)}{p^2 - q^2}; \ldots\ldots \qquad (25)$$

Esta fórmula permite obtener el valor del ángulo u, y determinar, por consiguiente, la dirección del eje A de la elipse vibratoria.

21. Supongamos que la vibración rectilínea cuya amplitud es Om (fig.ª 14), se divide, al atravesar un cierto medio, en otras dos,

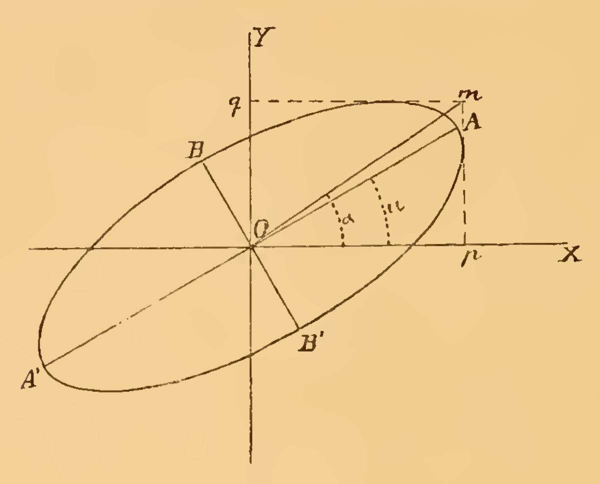


Figura 14.

Op, Oq, cuyas anomalías son φ, ψ. Esas dos vibraciones originan la elíptica $ABA'B'$, y sus amplitudes son, haciendo $Om = 1$,

$$p = \cos\alpha$$

$$q = \operatorname{sen}\alpha.$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (25).

$$\tan 2u = \frac{2\operatorname{sen}\alpha \,.\, \cos\alpha \,.\, \cos(\varphi - \psi)}{\cos^2\alpha - \operatorname{sen}^2\alpha} = \frac{\operatorname{sen}2\alpha}{\cos 2\alpha}\cos(\varphi - \psi) =$$

$$= \tan 2\alpha\cos(\varphi - \psi); \ldots\ldots \qquad (26)$$

Si $\varphi - \psi$ disminuye, cos $(\varphi - \psi)$ se aproxima á la unidad, y $\tan 2u$ tiende á ser igual á $\tan 2\alpha$, ó u á α.

Siendo

$$\left.\begin{array}{l} \varphi = 2\pi \dfrac{r}{\lambda} \\ \psi = 2\pi \dfrac{r'}{\lambda} \end{array}\right\} \varphi - \psi = 2\pi \frac{r - r'}{\lambda};$$

pero designando por V la velocidad de propagación en el aire, y por V', V'', respectivamente, las que corresponden en el medio supuesto á los movimientos vibratorios paralelos á Op y Oq, los retardos r, r', serán (8):

$$r = t(V - V')$$

$$r' = (t - t')(V - V'');$$

siendo t el tiempo que tarda el movimiento vibratorio de propagación más lenta en atravesar el espesor del medio, y t' la diferencia entre los tiempos que emplean las dos vibraciones en recorrer dicho espesor.

Restando una de otra las anteriores igualdades,

$$r - r' = tV - tV' - tV + tV'' + t'V - t'V'' =$$

$$= t(V'' - V') + t'(V - V'').$$

Siendo constantes los factores $V'' - V'$ y $V - V''$ para un mismo medio, el valor anterior de $r - r'$ depende sólo de los de t y t'. Cuando el espesor e del medio es muy pequeño, lo son también t y t', y, por consiguiente, alcanzan valores mínimos $r - r'$ y $\varphi - \psi$.

22. Para hallar las magnitudes de A y B es preciso adicionar, miembro á miembro, las ecuaciones (19) y (22), lo que da por resultado:

$$(A + B)\cos\Phi = p\cos u + q\,\mathrm{sen}\,u\cos(\varphi - \psi) + q\cos u\,\mathrm{sen}(\varphi - \psi) =$$

$$= p\cos u + q\,\mathrm{sen}(u + (\varphi - \psi)); \qquad (27)$$

y restar después la (20) de la (21), obteniéndose así:

$$(A+B)\operatorname{sen}\Phi = -p\operatorname{sen}u + q\cos u\cos(\varphi-\psi) - q\operatorname{sen}u\operatorname{sen}(\varphi-\psi) =$$
$$= -p\operatorname{sen}u + q\cos(u+(\varphi-\psi)). \qquad (28)$$

Elevando al cuadrado las anteriores ecuaciones (27) y (28), y sumándolas ordenadamente, se llega al siguiente resultado:

$$(A+B)^2(\operatorname{sen}^2\Phi + \cos^2\Phi) = p^2\cos^2 u + q^2\operatorname{sen}^2(u+(\varphi-\psi)) +$$
$$+ 2pq\cos u\operatorname{sen}(u+(\varphi-\psi)) + p^2\operatorname{sen}^2 u + q^2\cos^2(u+\varphi-\psi)) -$$
$$- 2pq\operatorname{sen}u\cos(u+(\varphi-\psi));$$
$$(A+B)^2 = p^2+q^2+2pq[\operatorname{sen}(u+(\varphi-\psi))\cos u -$$
$$- \operatorname{sen}u\cos(u+(\varphi-\psi))] = p^2+q^2+2pq\operatorname{sen}(u+(\varphi-\psi)-u) =$$
$$= p^2+q^2+2pq\operatorname{sen}(\varphi-\psi). \qquad (29)$$

Por igual procedimiento, restando de la ecuación (19) la (22), y de la (20), cambiando el signo, la (21), y efectuando análogas operaciones á las anteriores, resulta:

$$(A-B)^2 = p^2+q^2-2pq\operatorname{sen}(\varphi-\psi). \qquad (30)$$

Siendo (19)

$$p = \cos\alpha$$
$$q = \operatorname{sen}\alpha$$
$$p^2+q^2 = \operatorname{sen}^2\alpha + \cos^2\alpha = 1$$
$$2pq = 2\operatorname{sen}\alpha\,.\,\cos\alpha = \operatorname{sen}2\alpha;$$

si se sustituyen estos valores en las ecuaciones (29) y (30), se obtienen, por último, las siguientes:

$$(A+B)^2 = 1+\operatorname{sen}2\alpha\,.\,\operatorname{sen}(\varphi-\psi);$$
$$A+B = \sqrt{1+\operatorname{sen}2\alpha\,.\,\operatorname{sen}(\varphi-\psi)}; \qquad (31)$$
$$(A-B)^2 = 1-\operatorname{sen}2\alpha\,.\,\operatorname{sen}(\varphi-\psi);$$
$$A-B = \sqrt{1-\operatorname{sen}2\alpha\,.\,\operatorname{sen}(\varphi-\psi)}. \qquad (32)$$

Sumando las ecuaciones anteriores (31) y (32), resulta:

$$A = \frac{1}{2}\left(\sqrt{1 + \operatorname{sen} 2\alpha . \operatorname{sen}(\varphi - \psi)} + \sqrt{1 - \operatorname{sen} 2\alpha . \operatorname{sen}(\varphi - \psi)}\right); \quad (33)$$

y restándolas:

$$B = \frac{1}{2}\left(\sqrt{1 + \operatorname{sen} 2\alpha . \operatorname{sen}(\varphi - \psi)} - \sqrt{1 - \operatorname{sen} 2\alpha . \operatorname{sen}(\varphi - \psi)}\right); \quad (34)$$

que son los valores que buscábamos.

En el de B el primer término del factor encerrado dentro del paréntesis se aproxima á 1 á medida que disminuye $\varphi - \psi$, y lo mismo sucede al segundo término; de modo que el valor de B tiende á ser igual á cero.

Por el contrario, el de A es en el limite igual á $1 = Om$ (fig. 14). *Se puede establecer, por consiguiente, que á medida que disminuye* $\varphi - \psi$ ó $r - r'$, *la elipse vibratoria va alargándose, y en el límite se convierte en una línea recta.*

LUZ ORDINARIA Y POLARIZADA

23. En un rayo de luz ordinaria, las moléculas etéreas vibran en un plano perpendicular á la linea de propagación; pero las direcciones de las vibraciones cambian en pequeñísimos espacios de tiempo, recorriendo todos los azimutes. Las radiaciones luminosas ejecutan billones de vibraciones en un segundo, de manera que, suponiendo que el intervalo para el cambio de dirección sea de una millonésima de segundo, en un décimo de esta unidad de tiempo, que es el de la persistencia de las imágenes en la retina, se verificarán 100.000 vibraciones en diferentes direcciones, que para los efectos de la visión es como si se produjeran simultáneamente. Puédese, pues, definir *prácticamente* un rayo de luz ordinaria diciendo que es aquél en el que las vibraciones se ejecutan simultáneamente en todos los azimutes, en un plano perpendicular á la linea de propagación del movimiento vibratorio.

Se entiende *por luz polarizada* aquélla cuyas vibraciones se ejecu-

tan en *una sola dirección*. *Plano de polarización* es el que pasa por el rayo polarizado y es normal á la dirección de las vibraciones.

Nuestra vista no posee la facultad de apreciar directamente el sentido de las vibraciones, y por eso no es capaz de distinguir un rayo de luz ordinaria, de otro en que esté polarizada, sin valerse de ciertos aparatos, de los cuales hemos de ocuparnos más adelante, y que se llaman *analizadores*.

Los medios dotados de igual elasticidad en todas las direcciones se denominan *isotropos*; aquéllos en que la elasticidad varía con la dirección se designan con el nombre de *anisotropos*.

Según la teoría de Fresnel, la velocidad de propagación de un movimiento vibratorio es proporcional á la raíz cuadrada de la fuerza elástica desarrollada en la dirección de las vibraciones. Este principio puede demostrarse analíticamente, del modo siguiente:

El desplazamiento de una molécula vibrante, en el tiempo t, ó su distancia al origen, está expresado, como sabemos, por la ecuación siguiente:

$$x = a \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}.$$

La velocidad en el tiempo t es (§ (7)):

$$v = a \frac{2\pi}{T} \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

La derivada de la velocidad es la aceleración f, cuyo valor es

$$f = \frac{dv}{dt} = -\frac{4\pi^2}{T^2} a \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} = -\frac{4\pi^2}{T^2} x.$$

Llamando V á la velocidad de propagación del movimiento vibratorio, en el medio considerado,

$$\lambda = V . T; \quad T = \frac{\lambda}{V};$$

sustituyendo este valor de T en la expresión anterior:

$$f = -4\pi^2 \frac{V^2}{\lambda^2} x.$$

La fuerza es el producto de la masa por la aceleración: por consiguiente, llamando m á la masa de la molécula vibrante, y F á la fuerza elástica que solicita á esa molécula, cuando ésta llega al punto de máximo desplazamiento, en cuyo caso,

$$x = a \operatorname{sen} 2\pi \frac{\frac{1}{4}T}{T} = a \operatorname{sen} \frac{\pi}{2} = a,$$

$$F = -m 4\pi^2 \frac{V^2}{\lambda^2} a;$$

despejando V^2,

$$V^2 = -\frac{\lambda^2}{m \cdot a 4\pi^2} \cdot F,$$

y designando el factor constante $-\frac{\lambda^2}{m \cdot a 4\pi^2}$, por K^2,

$$V^2 = K^2 \cdot F; \quad V = K\sqrt{F}.$$

Siendo F la fuerza elástica que solicita á la molécula vibrante, cuando ésta llega á su máximo desplazamiento, queda así demostrado que: *la velocidad de propagación de un movimiento vibratorio es proporcional á la raíz cuadrada de la fuerza elástica desarrollada por el desplazamiento máximo de la molécula vibrante.*

24. Si un rayo de luz ordinaria se propaga en un medio isotropo, una molécula de éter O (fig. 15) será solicitada, en un determinado instante, á vibrar en la dirección aa'; pasado un pequeñísimo tiempo, veráse obligada á vibrar en otra dirección, como, por ejemplo, la cc'. Pero la vibración Oc puede considerarse descompuesta en otras dos: $Op = Oc \cdot \cos\alpha$, $Oq = Oc \cdot \operatorname{sen}\alpha$; y como en los medios isotropos los movimientos vibratorios se propagan con

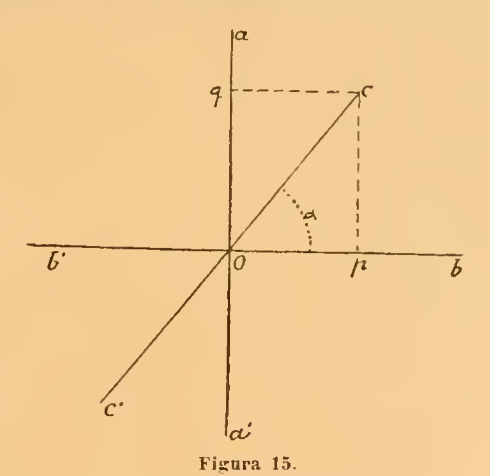


Figura 15.

igual velocidad, puesto que la elasticidad no varía cualquiera que sea la dirección de vibración (21), los que se ejecutan según Op y Oq llegarán al mismo tiempo á la siguiente molécula de éter, en el sentido de la propagación del rayo luminoso; y produciéndose igual retardo en ambos, con relación á la propagación en el aire, sus anomalías serán iguales. En esas condiciones, y con arreglo á lo expuesto en el (§ (12)), dichas vibraciones producirán una resultante rectilínea, en la dirección Oc, siendo

$$Oc = \frac{Op}{\cos\alpha} = \frac{Oq}{\operatorname{sen}\alpha}.$$

Iguales razonamientos son aplicables á todas las demás direcciones vibratorias; de manera que puede establecerse el siguiente principio:

Si un rayo de luz ordinaria, ó sea aquél en que las vibraciones se efectúan en todos los azimutes, penetra en un medio isotropo, se propagará en él sin cambiar su naturaleza, es decir, produciendo vibraciones en todos sentidos.

No sucede lo mismo, según vamos á ver, en los medios anisotropos, en los cuales la luz ordinaria se transforma en polarizada, y esta propiedad se utiliza principalmente en los aparatos de polarización para producir luz de esa especie, que conviene para ciertas observaciones.

DOBLE REFRACCIÓN

25. En los medios anisotropos las fuerzas elásticas que se desarrollan por el movimiento vibratorio varían de intensidad en las diferentes direcciones, y en cada sección por un plano de esta clase de medios hay dos de aquéllas, á ángulo recto, que corresponden á la máxima y á la mínima elasticidad. Si en la figura 15 representa aa' la dirección que corresponde á la máxima elasticidad, bb' será la de la mínima. Supongamos que la molécula de éter O, solicitada por el movimiento vibratorio de un rayo de luz ordinaria, que ha penetrado en el medio anisotropo, en dirección normal al plano de la figura, ejecuta en un momento determinado una vibración en la dirección aa', y en el siguiente es obligada á vibrar según cc', esta última vibración puede descomponerse en otras dos, en las direcciones aa', bb', con las amplitudes Op, Oq. Pero éstas se propagan con

diferente velocidad (23), y los retardos contraídos al atravesar el medio serán diferentes, y, por consiguiente, también las anomalías. En ese caso, no pueden producir una resultante rectilínea (13), y los dos movimientos vibratorios se propagan independientemente. En otro instante, la molécula *O* será obligada á vibrar en otra dirección que forme con *aa'* un ángulo mayor que la recta *cc'*; este movimiento se descompondrá, de igual manera, en otros dos, según *aa'* y *bb'*; pero la vibración componente, según *bb'*, tendrá mayor amplitud, y, como consecuencia, mayor intensidad (10) que anteriormente. En resumen: un rayo de luz ordinaria, en el cual las direcciones de vibración cambian muy rápidamente, y que penetra en un medio anisotropo, se subdivide en otros dos: uno, cuyas vibraciones se efectúan en la dirección de la máxima clasticidad en el plano normal al rayo, con intensidades variables; máxima cuando el rayo de luz ordinaria vibra en la dirección *aa'*, é igual á cero cuando lo hace según *bb'*; y el otro, que produce vibraciones constantemente paralelas á *bb'*, con intensidades inversas de las del primer rayo. Pero en ambos estos cambios de intensidad se verifican con rapidez tan grande, que la impresión que producen en la vista es la de una intensidad media, mitad de la que poseía el primitivo rayo de luz ordinaria. Puede establecerse así la siguiente ley:

Cuando un rayo de luz ordinaria penetra en un medio anisotropo, se descompone en otros dos de luz polarizada, cuyas vibraciones son respectivamente perpendiculares, y que están dotados de diferente velocidad de propagación pero de igual intensidad.

Por la propiedad que tiene el rayo incidente de dividirse en otros dos al penetrar en esa clase de medios, se llaman éstos *birrefringentes*, en contraposición á los isotropos ó *monorrefringentes*.

26. *Elipsoides de elasticidad óptica.*—Si se desplaza una molécula de éter, *O* (fig. 16), de su posición de equilibrio, en la dirección *OB*, hasta el punto *B*, se desarrolla en los medios birrefringentes una fuerza elástica cuya dirección, en el caso general, no coincide con *OB*, sino con otra recta, tal como la *OA*, y cuya intensidad representamos por la magnitud *AO*. Si el punto *B* describe una esfera, el *A* engendra una superficie que el cálculo demuestra ser un elipsoide de tres ejes, denominado *elipsoide de las fuerzas elásticas*. Las rectas *OA*, *OB* se llaman *correspondientes*. Los tres ejes de ese elipsoide tienen la propiedad de que el desplazamiento de la molécula *O*, que se verifique paralelamente á ellos, origina fuerzas elásticas *en la misma dirección* que dichos ejes, es decir, que las líneas correspondientes coinciden.

Designando por a^2, b^2, c^2 las fuerzas elásticas que se desarrollan para vibraciones paralelas á los tres ejes del elipsoide, por desplazamientos iguales á la unidad, ó lo que es lo mismo, las magnitudes de esos ejes, la ecuación del elipsoide de las fuerzas elásticas, referida á sus ejes, será:

$$\frac{x^2}{(a^2)^2} + \frac{y^2}{(b^2)^2} + \frac{z^2}{(c^2)^2} = 1; \quad \text{elipsoide } FF_1 \text{ (fig. 16).}$$

Se llama *elipsoide principal de elasticidad* á aquél cuyos ejes coinciden en dirección con los del elipsoide de las fuerzas elásticas, pero

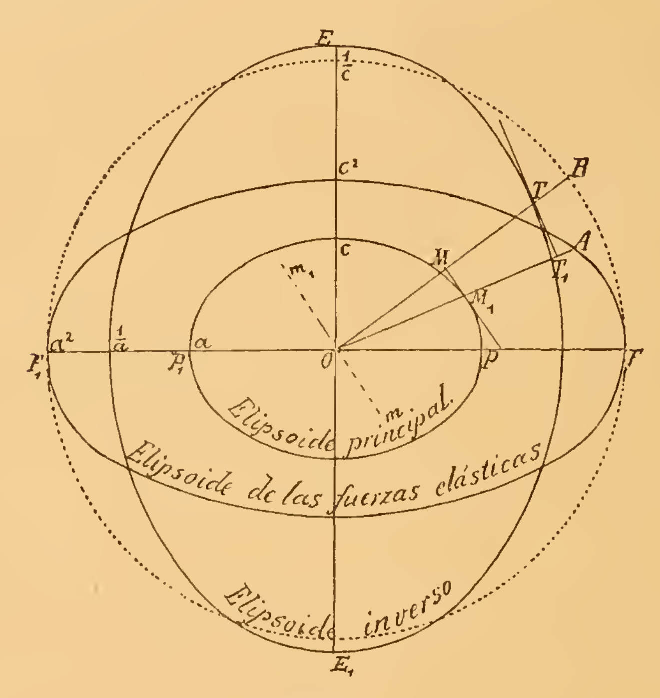


Figura 16.

siendo sus magnitudes las raices cuadradas de las correspondientes á los de este último elipsoide. Posee la siguiente propiedad: siendo OA un radio vector del elipsoide de las fuerzas elásticas (fig. 16), y OB su linea correspondiente, el plano MM_1, tangente al elipsoide principal de elasticidad, en el punto de intersección con el radio vector OA, es perpendicular á su linea correspondiente OB.

Siendo a, b, c las magnitudes de los ejes de este elipsoide, su ecuación, referida á ellos, será:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1; \quad \text{elipsoide } PP_1 \text{ (fig. 16).}$$

Dada la dirección de un rayo luminoso que atraviesa un medio birrefringente, *el plano normal determina en el elipsoide principal una sección elíptica cuyos ejes son los valores de las velocidades de propagación de los dos rayos que origina la birrefringencia.*

Esta propiedad importante se utiliza para trazar la *superficie de onda* del medio birrefringente.

Si se traza otro elipsoide cuyos ejes tengan valores inversos de los del elipsoide principal, se obtiene el denominado *elipsoide inverso de elasticidad.* Sus ejes coinciden también con los de los otros elipsoides; pero sus magnitudes son:

$$\frac{1}{a}, \ \frac{1}{b}, \ \frac{1}{c};$$

y su ecuación, referida á los ejes,

$$a^2 x^2 + b^2 y^2 + c^2 z^2 = 1; \ \ldots.. \ \text{elipsoide } EE_1 \text{ (fig. 16).}$$

El plano tangente á ese elipsoide, en el punto de intersección con la línea correspondiente OB (fig. 16), es normal al radio vector OA del elipsoide de las fuerzas elásticas.

El plano normal á un rayo que penetre en un medio birrefringente, y que pase por el centro del elipsoide inverso de elasticidad, produce en éste una sección que, en el caso general, es una elipse. En los dos rayos en que el primitivo se subdivide, las vibraciones se efectúan paralelamente á cada uno de los ejes de dicha elipse, los cuales se denominan *ejes de elasticidad de la sección.*

27. Las direcciones de los ejes de los tres elipsoides son las líneas de máxima, media y mínima elasticidad del medio birrefringente, que se denominan *ejes principales de elasticidad.*

Hemos establecido anteriormente (23) el principio de que las velocidades de propagación del movimiento vibratorio son proporcionales á las raíces cuadradas de las fuerzas elásticas que se desarrollan en la dirección de las vibraciones. A la que se desarrolla en la

dirección del eje mayor del elipsoide de las fuerzas elásticas, en un medio birrefringente, para un desplazamiento de la molécula vibrante igual á la unidad, la hemos designado por a^2; de modo que adoptando por unidad de intensidad de las fuerzas elásticas la que se origina en el aire, y llamando V á la velocidad de propagación en ese medio, y V' en el birrefringente para vibraciones paralelas al eje mayor del elipsoide de las fuerzas elásticas, podremos establecer la siguiente proporción:

$$V : V' :: 1 : a;$$

pero como $\frac{V}{V'}$ es el índice de refracción del medio birrefringente con respecto al aire, designando ese índice, para vibraciones paralelas al eje mayor del elipsoide de las fuerzas elásticas, por n_a,

$$n_a = \frac{1}{a}; \quad a = \frac{1}{n_a}.$$

Llamando n_b, n_c los índices de refracción para vibraciones respectivamente paralelas á los ejes medio y menor del elipsoide de las fuerzas elásticas, se verificará también que,

$$n_b = \frac{1}{b}; \quad b = \frac{1}{n_b}$$

$$n_c = \frac{1}{c}; \quad c = \frac{1}{n_c}.$$

Conociendo los índices n_a, n_b, n_c de una substancia birrefringente, los cuales se denominan *índices principales*, se pueden deducir, en virtud de los anteriores valores de a, b, c, las magnitudes de los ejes de los tres elipsoides de elasticidad. Como los del elipsoide inverso son: $\frac{1}{a} = n_a$; $\frac{1}{b} = n_b$; $\frac{1}{c} = n_c$; es decir, que sus ejes son iguales á los índices principales de refracción de la substancia, se ha designado también aquél con el nombre de *elipsoide de los índices*.

28. *Medios birrefringentes biáxicos y uniáxicos*.—En un elipsoide se pueden inscribir siempre dos círculos cuyos planos pasan por el eje medio y forman ángulos iguales con los que contienen á dicho eje medio y al mayor, y á aquél y el menor. Así, pues, en el elip-

soide inverso de elasticidad, dibujado en perspectiva en la figura 17, supondremos que esos círculos, designados con el nombre de *secciones cíclicas*, son el $m\ b'\ m_1\ b'_1$, y el $m'\ b'\ m'_1\ b'_1$. Si suponemos dos rayos de luz ordinaria, de direcciones normales á esas secciones cíclicas, todos los diámetros de éstas pueden considerarse como ejes de la sección producida en el elipsoide inverso de elasticidad, y, por consiguiente, las vibraciones seguirán indistintamente las direcciones de esos diámetros, y los dos rayos se propagarán como en un medio isotropo. Las direcciones normales á las secciones cíclicas se denominan *ejes ópticos*. Estos están contenidos en el plano $c'\ a'\ c'_1\ a'_1$ de los ejes mayor y menor del elipsoide, porque son perpendiculares al eje medio $b'\ b'_1$, por el cual pasan ambas secciones cíclicas, y dicho plano también es perpendicular al eje medio.

Puesto que los planos de las secciones cíclicas forman ángulos diedros iguales con los $c'\ b'\ c'_1\ b'_1$ y $a'\ b'\ a'_1\ b'_1$, lo serán también los ángulos planos de sus intersecciones con el plano $a'\ c'\ a'_1\ c'_1$, que es perpendicular á la línea $b'\ b'_1$, intersección común de aquellos cuatro planos. Así, los ángulos $m\ Oc'$, y $c'\ Om'$ serán iguales, así como los $m\ Oa'_1$ y $a'_1\ Om'_1$; y como los ejes ópticos son perpendiculares á las rectas $m\ m_1$ y $m'\ m'_1$, y están contenidos en su plano, también serán iguales los ángulos que forman con los ejes $c'\ c'_1$ y $a'\ a'_1$ del elipsoide. Estos últimos son, pues, bisectores de los ángulos que forman los ejes ópticos. Al que biseca su ángulo agudo se llama *bisectriz aguda*, y al otro, *bisectriz obtusa*. En la figura 17, el eje mayor del elipsoide inverso es bisectriz aguda, y como coincide con el menor del elipsoide de las fuerzas elásticas (véase la fig. 16), ó dirección de mínima elasticidad, se conviene en designar el medio como *positivo*. Si la bisectriz aguda coincide con la dirección de máxima elasticidad, la substancia es *negativa*.

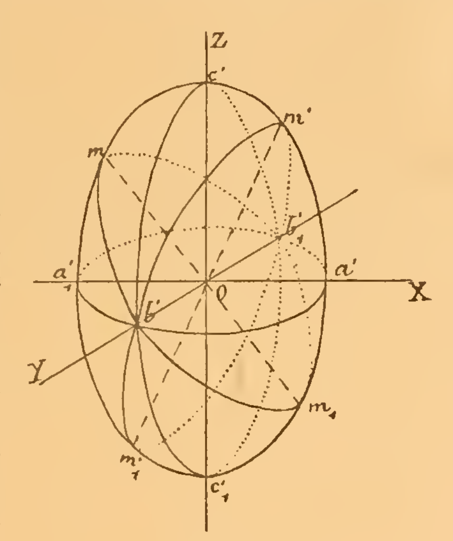


Figura 17.

Se deduce de las anteriores consideraciones, que en las substancias anisotropas, siempre que a, b, c sean desiguales, existirán dos ejes ópticos, por cuya razón se denominan aquéllas *biáxicas*.

Suponiendo que las secciones cíclicas (fig. 17) vayan inclinándose, sin perder su posición simétrica con respecto al plano $c' Ob'$, hasta llegar á confundirse con el $a' Ob'$, los ejes ópticos se irán aproximando y llegarán á coincidir uno con otro en la dirección del eje $c' c'_1$ del elipsoide. En ese caso, que sucede cuando el elipsoide inverso es de revolución, siendo iguales los ejes $b' b'_1$ y $a' a'_1$, la substancia no posee más que un eje óptico, denominándose *uniáxica.* Dicho eje coincide con el geométrico del elipsoide. Los medios uniáxicos corresponden al caso particular de los biáxicos en que el ángulo de los ejes ópticos es igual á cero, y la bisectriz aguda se confunde con ellos. Así, cuando el eje óptico único coincide con la dirección de máxima elasticidad, el medio es *negativo,* y si con el de mínima, *positivo.*

29. *Direcciones de las vibraciones.*—Hemos establecido (26) que las direcciones de vibración para un rayo que penetra en un medio birrefringente son las de los ejes de la sección elíptica que produce en el elipsoide inverso un plano normal á la dirección del rayo.

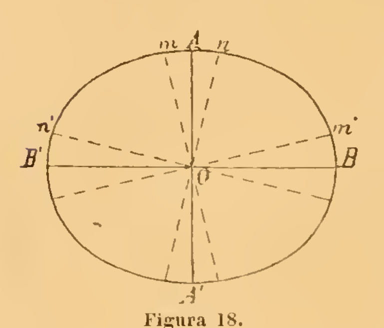


Figura 18.

Medios biáxicos.— Supongamos que la figura 18 representa la elipse de sección correspondiente á un rayo luminoso normal á ella y que se proyecta en O; las vibraciones de ese rayo, al atravesar el medio birrefringente, se efectuarán en las direcciones OA, OB, ejes de la elipse. Si Om, On representan las intersecciones de las secciones cíclicas del elipsoide con la elipse $ABA'B'$, Om, On son radios de esos círculos, y por ser iguales formarán los mismos ángulos con el eje OA de la elipse, ó en otros términos, OA es bisectriz del ángulo $m\ On$. Si por el rayo que se proyecta en O se hace pasar un plano perpendicular á On, esta recta será perpendicular á On', intersección de dicho plano con el de la elipse de sección; de igual modo, haciendo pasar por el rayo otro plano perpendicular á Om, esta recta será también perpendicular á Om', intersección de ese segundo plano con la elipse.

El ángulo $n'\ OA$ es igual al $m'\ OA$, porque

$$n'\ OA = 90^\circ - A\,On;\ m'\ OA = 90^\circ - m\ OA;$$

por consiguiente, el eje OA es la bisectriz del ángulo $n'\ Om'$. Ahora

bien; el eje óptico perpendicular á la sección cíclica *On*, lo será también á su radio *On*, y por esa circunstancia estará situado en el plano que pasa por el rayo y es normal á *On*. El eje óptico, perpendicular á la sección cíclica *Om*, lo será también al radio *Om*, y estará contenido en el plano que, pasando por el rayo, es perpendicular á la línea *Om*. De los anteriores razonamientos se deduce que una de las direcciones de vibración biseca el ángulo que forman las trazas sobre el plano de la sección elíptica de los que pasan por el rayo luminoso y cada uno de los ejes ópticos. Siendo el rayo luminoso perpendicular al plano de la sección elíptica, las trazas *Om'*, *On'* de aquellos planos son también las proyecciones de los ejes ópticos. Otro tanto puede decirse de la segunda dirección de vibración *OB*. Queda así demostrado el importante teorema que se enuncia á continuación:

En un medio biáxico las direcciones de vibración de un rayo luminoso, en el plano normal á su dirección, bisecan los ángulos que forman las proyecciones sobre ese plano de los ejes ópticos.

Medios uniáxicos.—Aplicando el mismo teorema al caso particular de un medio uniáxico, se deduce que en él *las direcciones de vibración de un rayo, en el plano normal, son la proyección sobre ese plano del eje óptico y su perpendicular.*

30. *Secciones principales ópticas.*—Se denominan así, en las substancias biáxicas, las que pasan por dos ejes del elipsoide inverso de elasticidad; y siendo éstos tres, habrá igual número de *secciones principales ópticas.*

En los medios uniáxicos las secciones principales ópticas son las que pasan por el eje óptico, y, por consiguiente, hay un número infinito de ellas. *Sección principal de un rayo* es el plano que pasa por éste y por el eje óptico.

31. *Rayos ordinario y extraordinario en los medios birrefringentes.*—En la figura 19 está representado el elipsoide principal de elasticidad de un medio biáxico. Sea *OR* un rayo contenido en la sección principal $ac\, a_1c_1$, su plano normal contendrá al eje medio del elipsoide bb_1, y la recta *ee'*, perpendicular á *OR* y situada también en dicha sección principal. Esas dos rectas son los ejes de la sección elíptica producida en el elipsoide principal por el plano normal al rayo. Por la propiedad característica del elipsoide principal de elasticidad, sabemos que las magnitudes de esos ejes representan las velocidades de propagación de los dos rayos en que el *OR* se subdivide por efecto de la birrefringencia del medio. Si dicho rayo *OR* toma otra posición dentro del plano de la sección principal $ac\, a_1c_1$,

uno de los ejes de la sección elíptica producida por el plano normal al rayo será siempre bb_1, y el otro, un diámetro diferente del ee' en la elipse $ac\ a_1c_1$. Se puede, por consiguiente, establecer el principio de que cada uno de los rayos contenidos en la sección principal $ac\ a_1c_1$ se subdivide en otros dos: uno de velocidad de propagación ó índice de refracción constante, y otro de velocidad de propagación, ó índice, variable con la dirección del rayo. Al primero se denomina *rayo ordinario*, y al segundo, *rayo extraordinario.*

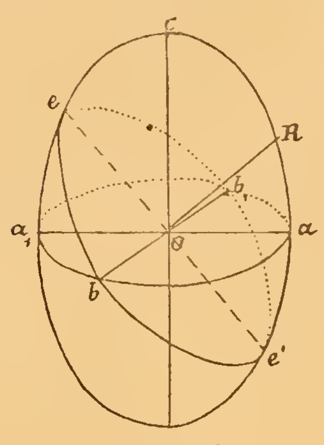


Figura 19.

Lo mismo sucede en las otras dos secciones principales; pero el rayo ordinario no tiene el mismo índice en todas ellas, ni el del extraordinario oscila entre los mismos límites.

En los medios uniáxicos se divide siempre un rayo en ordinario y extraordinario, pues, cualquiera que sea su dirección, pasa por él una sección principal. Además el rayo ordinario conserva una velocidad de propagación constante, puesto que está medida por los diferentes radios de la sección ecuatorial del elipsoide principal, la cual es circular. El índice de dicho rayo ordinario es también constante. La velocidad de propagación variable del rayo extraordinario oscila entre la correspondiente al ordinario y la que está medida por la magnitud del eje mayor de la elipse meridiana, que es igual para todas las secciones principales, por ser el elipsoide principal de elasticidad, en los medios uniáxicos, una superficie de revolución. En las substancias uniáxicas negativas el eje mayor de la elipse meridiana es mayor que el diámetro del círculo ecuatorial y, por consiguiente, el rayo extraordinario se propaga con mayor velocidad que el ordinario, ó su índice de refracción es menor que el de éste. En las substancias positivas sucede lo contrario.

32. *Producción de una vibración elíptica cuando la luz polarizada rectilíneamente atraviesa normalmente una lámina birrefringente.*—Consideremos en la figura 15 que el rayo de luz polarizada, que se proyecta en O, atraviesa normalmente una lámina birrefringente; ésta produce en el elipsoide inverso de elasticidad una sección elíptica cuyos ejes son, por ejemplo, $aa'\ bb'$, y que se denominan *ejes de elasticidad de la lámina.* La vibración incidente, cuya amplitud Oc se

adopta por unidad, se descompone en las dos perpendiculares, según los ejes de elasticidad, con las amplitudes,

$$p = cos\ \alpha$$

$$q = sen\ \alpha.$$

Siendo diferente la elasticidad en las direcciones de esas vibraciones, las velocidades de propagación de los movimientos vibratorios serán diferentes, y también los retardos que adquieren con respecto á la propagación en el aire. Llamando r_0 al retardo de la vibración p, contraído al atravesar la lámina birrefringente, y r_e al de la q, sus anomalías respectivas, serán:

$$\varphi = 2\pi \frac{r_0}{\lambda}; \quad \psi = 2\pi \frac{r_e}{\lambda};$$

y siendo esas anomalías diferentes, por serlo r_0 y r_e, la vibración resultante será elíptica (13). Las ecuaciones de sus vibraciones axiles serán:

$$x = A \,.\, \text{sen} 2\pi \frac{t}{T}$$

$$y = B \,.\, \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Sustituyendo los anteriores valores de φ, ψ en las ecuaciones (31) y (32), se obtiene:

$$(A + B)^2 = 1 + \text{sen} 2\alpha \,.\, \text{sen} 2\pi \frac{r_0 - r_e}{\lambda}; \;..... \qquad (35)$$

$$(A - B)^2 = 1 - \text{sen} 2\alpha \,.\, \text{sen} 2\pi \frac{r_0 - r_e}{\lambda}; \;..... \qquad (36)$$

Según lo deducido anteriormente (18), si A y B son del mismo signo, la vibración elíptica será dextrogira, y si de signo contrario, levogira.

Para que A y B sean del mismo signo, es preciso que $(A + B)^2 > (A - B)^2$; y, por consiguiente, que en las ecuaciones (35) y (36)

el segundo término del segundo miembro sea positivo. Eso sucederá si sus dos factores $\operatorname{sen} 2\alpha$ y $\operatorname{sen} 2\pi \frac{r_0 - r_e}{\lambda}$ son de igual signo. Suponiendo que el retardo r_0 es mayor que el r_e, $r_0 - r_e$ será positivo, y para que lo sea igualmente $\operatorname{sen} 2\pi \frac{r_0 - r_e}{\lambda}$, será preciso que

$$2\pi \frac{r_0 - r_e}{\lambda} < \pi; \quad \frac{r_0 - r_e}{\lambda} < \frac{1}{2}; \quad r_0 - r_e < \frac{1}{2} \lambda.$$

En ese supuesto, si α es positivo y menor que 90°, $\operatorname{sen} 2\alpha$ será también positivo, y la vibración elíptica, dextrogira.

En ese caso de que α sea negativo ó mayor que 90°, ó bien, que $r_0 - r_e > \frac{1}{2} \lambda$, la vibración será levogira.

Si $r_0 - r_e = \frac{1}{2} \lambda$; $2\pi \frac{r_0 - r_e}{\lambda} = \frac{2\pi}{2} = \pi$; $\operatorname{sen} 2\pi \frac{r_0 - r_e}{\lambda} = 0$.

Entonces,

$$(A + B)^2 = 1; \quad A + B = 1;$$
$$(A - B)^2 = 1; \quad A - B = 1.$$

Sumando estas últimas igualdades,

$$2A = 2; \quad A = 1;$$

y restándolas,

$$2B = 0; \quad B = 0.$$

El eje mayor, A, de la elipse, adquiere el valor de la amplitud de la vibración incidente, y el menor, B, se anula. La vibración es, por consiguiente, rectilínea.

Si $r_0 - r_e = \frac{1}{4} \lambda$, las ecuaciones (35) y (36) se convierten en las siguientes:

$$(A + B)^2 = 1 + \operatorname{sen} 2\alpha \,.\, \operatorname{sen} \frac{2\pi}{4} = 1 + \operatorname{sen} 2\alpha;$$

$$(A - B)^2 = 1 - \operatorname{sen} 2\alpha \,.\, \operatorname{sen} \frac{2\pi}{4} = 1 - \operatorname{sen} 2\alpha.$$

Cuando, al mismo tiempo, $\alpha = + 45^\circ$,

$$(A + B)^2 = 1 + 1 = 2; \quad A + B = \sqrt{2};$$

$$(A - B)^2 = 1 - 1 = 0; \quad A - B = 0.$$

Hemos demostrado anteriormente (19) que una vibración elíptica puede descomponerse en dos circulares de movimiento inverso; el radio de la dextrogira es igual á la semi-suma de los ejes de la elipse, ó $\frac{A+B}{2}$; y el de la levogira es $\frac{A-B}{2}$. Pero como en el caso que estudiamos $A - B = 0$, la vibración circular levogira se anula, quedando sólo la dextrogira, cuyo radio es:

$$r = \frac{A+B}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Cuado $\alpha = - 45^\circ$,

$$A + B = 1 - 1 = 0;$$

$$A - B = 1 + 1 = 2.$$

Entonces se anula la vibración circular dextrogira y queda sólo la levogira.

Las láminas birrefringentes en que $r_o - r_e = \lambda$, lo que equivale á decir que la diferencia de los retardos que contraen los dos rayos que origina la birrefringencia, al atravesar dicha lámina, es igual á λ, se denominan *láminas de una onda*. Aquéllas en que $r_o - r_e = \frac{1}{2}\lambda$, se llaman *láminas de media onda;* y las que producen un retardo relativo $r_o - r_e = \frac{1}{4}\lambda$, *láminas de un cuarto de onda.*

Resumamos todos los casos que pueden ocurrir:

PRIMER CASO: $r_0 - r_e = \lambda$.

Cualquiera que sea el valor de α, la vibración será rectilínea y de amplitud igual á la incidente.

SEGUNDO CASO: $r_0 - r_e > \frac{1}{2}\lambda < \lambda$.

α positivo y menor que 90°,

vibración elíptica levogira.

α positivo y mayor que 90°,

vibración elíptica dextrogira.

α negativo y menor que 90°,

vibración elíptica dextrogira.

α negativo y mayor que 90°,

vibración elíptica levogira.

TERCER CASO: $r_0 - r_e = \frac{1}{2}\lambda.$

Cualquiera que sea el valor de α,

vibración rectilínea, de amplitud igual á la incidente.

CUARTO CASO: $r_0 - r_e < \frac{1}{2}\lambda > \frac{1}{4}\lambda.$

α positivo y menor que 90°,

vibración elíptica dextrogira.

α positivo y mayor que 90°,

vibración elíptica levogira.

α negativo y menor que 90°,

vibración elíptica levogira.

α negativo y mayor que 90°,

vibración elíptica dextrogira.

QUINTO CASO: $r_0 - r_e = \frac{1}{4}\lambda.$

$\alpha = +45°$,

vibración circular dextrogira.

$\alpha = -45°$,

vibración circular levogira.

En este último caso de una lámina cuarto de onda, se ve que, cuando $\alpha = +45^\circ$, la vibración circular que se produce es dextrogira. Se considera el ángulo α positivo cuando se cuenta á partir de Op (fig. 15) en sentido contrario al movimiento de las agujas de un reloj, según el convenio adoptado en Trigonometría; pero el eje Op es el de mínima elasticidad de la lámina, puesto que hemos supuesto que el retardo r_o de los rayos que vibran en esa dirección es mayor que el r_e de los que vibran en la dirección perpendicular Oq; de modo que se contará el ángulo $\alpha = +45^\circ$, á partir del eje de mínima elasticidad, en sentido levogiro hasta encontrar la dirección Oc de la vibración incidente, ó bien partiendo de la vibración incidente, en sentido dextrogiro, hasta encontrar el eje de mínima elasticidad Op. El ángulo $\alpha = -45^\circ$, se contará en sentido contrario, desde la vibración incidente, con movimiento levogiro, hasta el eje de mínima elasticidad.

III.—Polarizadores y analizadores.

33. La luz que emiten directamente los focos luminosos es ordinaria, y para polarizarla se recurre á los aparatos designados con el nombre de *polarizadores*. La luz polarizada se distingue de la ordinaria con auxilio de los *analizadores*.

Cuando un rayo luminoso, que ha atravesado un polarizador, ejecuta vibraciones rectilíneas en una misma dirección, se dice que está polarizado rectilíneamente, y el polarizador se designa con el nombre de *polarizador rectilíneo*. Si las vibraciones son circulares, se trata de un *polarizador circular*. Estas dos clases de luces polarizadas se distinguen por medio de los *analizadores rectilíneos* y *circulares*, respectivamente.

1.—POLARIZADORES Y ANALIZADORES RECTILÍNEOS

A) Polarizadores rectilíneos.

34. a) *Polarizadores por reflexión de la luz ordinaria.*—Si se hace incidir sobre un espejo de cristal negro, AB (fig. 20), un haz de rayos paralelos FG, de luz ordinaria, formando con la superficie del mismo un ángulo de 32°,25′, próximamente, el haz reflejado estará polarizado, y su plano de polarización será el de incidencia, por cuya razón las vibraciones serán paralelas al espejo.

Para formar el haz incidente cuando el reflejado ha de ser vertical, se coloca delante del espejo, *AB* (fig. 20), otro común azogado, *CD*, que recibe la luz de las nubes en la dirección *EF*, y la envía en la *FG*. Se puede sustituir al espejo de vidrio negro, *AB*, una pila de cristales delgados, incoloros.

Otra disposición para obtener luz polarizada por reflexión, es la siguiente, que se emplea en el aparato de Nörrenberg: un cristal pla-

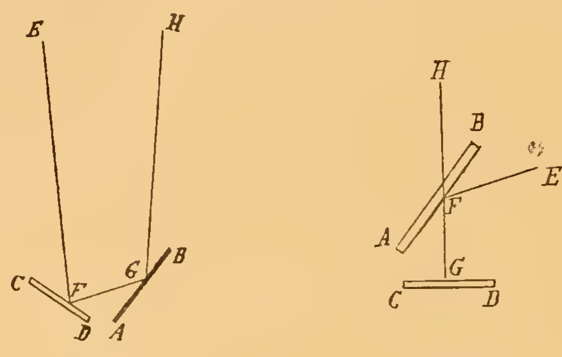


Figura 20. Figura 21.

no, sin azogar, recibe un rayo de luz *EF* (fig. 21), bajo el ángulo de polarización, y la refleja hacia el espejo azogado *CD*, el cual, á su vez, lo envía según la vertical *GH* á través del cristal *AB*. La luz se polariza en la primera reflexión, en el plano de incidencia.

35. b) *Polarizador por absorción.*—Se interpone en el trayecto de la luz incidente, y normalmente á ella, una placa de turmalina, tallada paralelamente al eje óptico; ese mineral cristaliza en el sistema exagonal. Un rayo de luz ordinaria, que penetre en la turmalina, se divide en dos por efecto de la birrefringencia de esta substancia: uno que vibra paralelamente al eje óptico, ó rayo extraordinario, y otro que lo hace normalmente á dicho eje, ó rayo ordinario; pero como la turmalina tiene la propiedad de absorber fuertemente el rayo ordinario, se deduce que la luz emergente se compondrá, casi en totalidad, de rayos que vibran paralelamente al eje óptico.

Este polarizador, muy cómodo, y que se usa en el aparato denominado *pinzas de turmalina,* tiene el inconveniente de colorear la luz, pues las turmalinas que poseen propiedades absorbentes, en la medida necesaria para el objeto, están fuertemente teñidas.

36. c) *Polarizadores refringentes.*—1. *Prisma de Nicol.*—Llámase así á un polarizador construído del modo siguiente: se toma un romboedro de crucero, de espato calizo perfectamente transparente, en

el cual sean de igual longitud las aristas; el eje óptico, que coincide con el cristalográfico principal, será la diagonal que una los vértices opuestos O, O' (fig. 22), correspondientes á los ángulos obtusos del romboedro. Supongamos ahora que los rayos luminosos penetran por la cara $MAOF$, paralelamente á las aristas MO', OM'; llamaremos *sección principal del romboedro* al plano $MOM'O'$, normal á la cara citada, y que contiene al eje óptico.

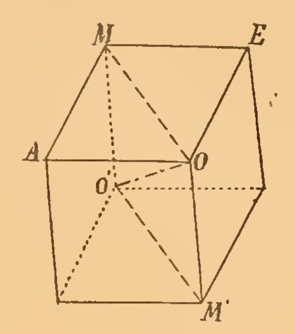


Figura 22.

Esta sección principal está representada aparte en la figura 23.

Córtese el romboedro primitivo por un plano perpendicular á dicha sección principal, de modo que su traza ON' forme un ángulo de 88°, 15′ con OM, y vuélvanse á unir los dos trozos por medio de una capa de bálsamo de Canadá; el ángulo que formará el plano de unión con el eje óptico OO' será de 42°,45′.

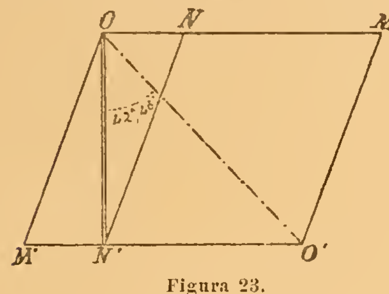


Figura 23.

El espato de Islandia es un mineral uniáxico negativo, en el cual el indice de refracción para el rayo ordinario es constante é igual á 1,658; el del rayo extraordinario varía con su inclinación respecto al eje óptico, desde 1,483, cuando le es normal, hasta 1,658, cuando le es paralelo; y, por último, el indice del bálsamo de Canadá es 1,549. Según eso, el ángulo limite para un rayo ordinario que se propague desde el espato al bálsamo, puede deducirse por la fórmula

$$\operatorname{sen} i = \frac{n'}{n''} = \frac{1{,}549}{1{,}658}; \quad i = 69°, 06', 30''.$$

De modo que, de todos los rayos que incidan sobre la capa del bálsamo de Canadá bajo un ángulo mayor que 69°, 06′, 30″, el rayo ordinario experimentará la reflexión total, y sólo se propagará á través de aquel medio, el extraordinario. Así tenemos un medio de transformar en luz polarizada rectilíneamente la ordinaria que atraviese un prisma construido de la manera antes indicada, pues enne-

greciendo sus caras laterales, el rayo ordinario será absorbido por ellas y sólo se transmitirá el extraordinario, cuyas vibraciones se efectúan en el plano de la sección principal, normalmente á dicho rayo, el cual está así polarizado rectilíneamente.

Las anteriores deducciones se fundan en el supuesto de que para todos los rayos, cualquiera que sea su incidencia sobre la capa de bálsamo, el rayo extraordinario tiene un índice inferior al de este último medio, y no puede, en consecuencia, experimentar la reflexión total; pero cabe que eso no se realice siempre, pues variando el índice del rayo extraordinario con su inclinación respecto al eje óptico, desde 1,483 á 1,658, puede adquirir un valor superior á 1,549, índice del bálsamo; y entonces, para ángulos de incidencia mayores que el ángulo límite correspondiente, también el rayo extraordinario se reflejará totalmente. Hállase, por el cálculo, que el valor de ese ángulo límite para el rayo extraordinario es de 87°, 52′; y como para el ordinario tiene un valor de 69°, 06′, 30″, dedúcese que el cono de rayos que puede utilizarse en el prisma de Nicol tiene, dentro del espato, un ángulo de 18°, 46′, que es la diferencia entre aquéllos, ó que el campo de luz polarizada empieza á 2°, 08′ de la capa de bálsamo y termina á los 20°, 53′, 30″ de la misma. El rayo que forma este último ángulo con la capa de bálsamo cae sobre la cara superior del prisma formando un ángulo de incidencia de 9°, 08′, 30″, y al salir al aire, el ángulo con la normal á la cara de emergencia se puede determinar por la siguiente fórmula:

$$\operatorname{sen} r = \operatorname{sen} i \times 1{,}658;$$

de la cual se deduce que

$$r = 15°, 16', 20'',$$

y que el rayo se desviará de la normal, al penetrar en el aire, 6°, 07′, 50″ más que en su trayecto por dentro del espato. La dirección límite para que el rayo extraordinario no sufra también la reflexión total, forma con la cara superior del prisma un ángulo de 89°, 37′, y puede considerarse, sin error sensible, como normal á ella; así es que un rayo que siga esa dirección, saldrá al aire sin experimentar ninguna desviación. El ángulo del cono de rayos polarizados, que dentro del espato era de 18°, 46′, no sufrirá, pues, más incremento en el aire que 6°, 07′, 50″, y su valor definitivo, en este último medio, será de 24°, 54′.

37. Para obtener este resultado es preciso que las dimensiones relativas de la sección principal del prisma sean las siguientes:

$$\frac{OM'}{ON} = 2{,}897 \text{ (fig. 23)};$$

es decir, que las aristas laterales del prisma sean, próximamente, tres veces mayores que la diagonal más corta, ó inclinada, de la base ó cara superior.

En el primitivo romboedro de espato de Islandia, de aristas iguales, del cual se ha construído el prisma de Nicol, esa relación es menor, pues tenemos (fig. 22):

$$\frac{MO}{MO'} = \frac{MO}{MA};$$

en virtud de ser, por hipótesis, $MO' = MA$; y siendo el valor del ángulo AME de la cara superior del romboedro 101°, 55′, el del AMO será mitad de aquél, ó sea 50°, 57′, lo mismo que el del ángulo AOM, por ser isósceles el triángulo MAO. Por consiguiente, el valor del ángulo MAO será de 78°, 05′, y

$$\frac{MO}{MO'} = \frac{MO}{MA} = \frac{\text{sen } 78^\circ, 05'}{\text{sen } 50^\circ, 57'} = 1{,}26.$$

Esta relación permite determinar la dirección del eje óptico en cualquier prisma de Nicol, pues bastará para ello trazar su sección principal y prolongar los lados superior é inferior hasta que sean 1,26 mayores que una arista lateral del prisma; se obtiene así un paralelogramo que representa la sección principal del romboedro primitivo de aristas iguales, y la diagonal que una los ángulos obtusos es la dirección del eje óptico.

38. Algunos constructores, para economizar espato, que es substancia cara por lo mucho que va escaseando la que reune propiedades adecuadas al objeto, disminuyen la relación que debe existir entre la altura del prisma y la diagonal menor de las bases, llegando á hacer la primera poco más del doble de la segunda, sin reducir por eso el campo de luz polarizada. Para ello se procede del modo siguiente: Supongamos, en la figura 24, que $ABCD$ repre-

senta la sección principal de un prisma de Nicol, con las dimensiones relativas antes consignadas; córtesele por los dos planos MN, PQ del crucero romboédrico del espato, y quedará el prisma $PBNQ$, que seccionaremos por el plano sr, paralelo al AD, volviendo á unir los dos trozos con bálsamo de Canadá; por último, se ennegrecen las porciones Ps y Nr de las caras superior é inferior del prisma, y su sección principal *útil* será la $sBrQ$, en la cual el lado sQ es poco más del doble que el sB. En el nuevo prisma, la orientación del eje óptico no ha cambiado, y la capa de bálsamo sr forma el mismo ángulo con la cara superior del prisma que en el primitivo; por consiguiente serán iguales los ángulos límites para los rayos ordinario y extraordinario, y también el campo.

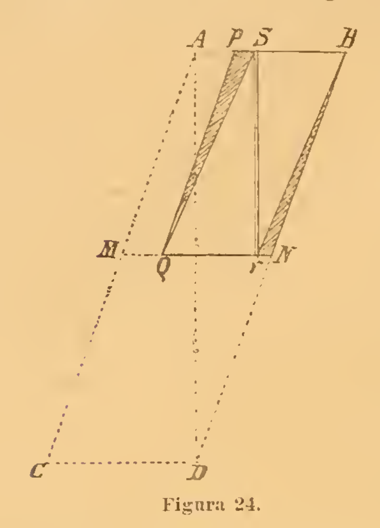


Figura 24.

39. En la figura 25 se dibuja la sección principal de un prisma de Nicol con las dimensiones relativas normales; las rectas IR, IR' son las direcciones límites para el rayo ordinario y extraordinario, dentro del espato, y las RS, $R'S'$, en el aire, marcan el límite del campo de luz polarizada; siendo la recta IB, bisectriz del ángulo que forman, el eje del cono de rayos polarizados. La figura muestra que ese eje forma un ángulo de 6°, 18′ con las aristas laterales del prisma, de modo que el cono será oblicuo con respecto al eje de la montura del nicol. Para remediar este defecto, algunos constructores se valen del siguiente sencillo procedimiento. Sábese que, generalmente, el prisma de espato va alojado dentro de un cilindro hueco de corcho, el cual se introduce después en una montura de latón; pues bien, basta abrir la caja interior que ha de alojar al nicol en el cilindro de corcho, con la inclinación suficiente

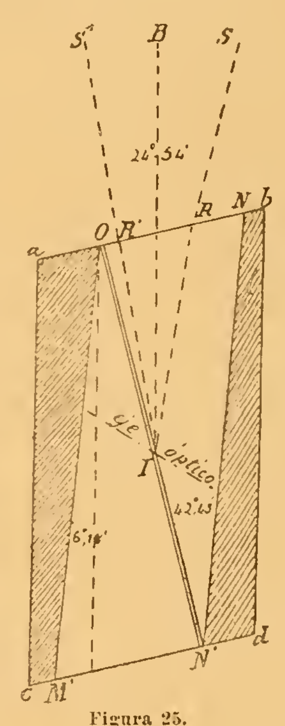


Figura 25.

para que las aristas laterales formen un ángulo de 6°, próximamente, con las generatrices del cilindro, en cuyo caso la bisectriz del ángulo de los rayos polarizados extremos quedará paralela á dichas generatrices y coincidirá con el eje de la montura. Las partes rayadas, en la figura 25, indican la sección de la montura de corcho dispuesta como se ha explicado.

40. Cuando se mira una superficie uniformemente iluminada á través de un prisma de Nicol, se observa: á un lado del campo, una porción muy luminosa, limitada hacia el centro por una banda roja y otra amarilla, seguida de una serie de franjas de interferencia; y al otro lado, una porción muy obscura que termina por una franja azul y otra violeta. La parte más iluminada del campo contiene luz compuesta de rayos ordinarios y extraordinarios, como se puede comprobar fácilmente, viendo que los objetos que se miran á través de ella ofrecen imágenes dobles. El centro del campo, con intensidad luminosa mitad de la de la anterior, contiene rayos extraordinarios solamente, y, por consiguiente, luz polarizada rectilíneamente, comenzando en la franja azul la reflexión total del rayo extraordinario por la de sus radiaciones rojas y amarillas. Las franjas de interferencia, en el límite de la parte más luminosa del campo, son análogas á las de Herschel, en la proximidad de la reflexión total, y aparecen tanto más apretadas cuanto más espesa es la capa de bálsamo. En el otro límite del campo polarizado, además del violeta, hay radiaciones ultravioletas transmitidas, cuya existencia se puede revelar por la fotografía ó la fluorescencia. El prisma de Nicol suministra así el medio de observar estas radiaciones extremas, que son absorbidas ordinariamente por los prismas de vidrio.

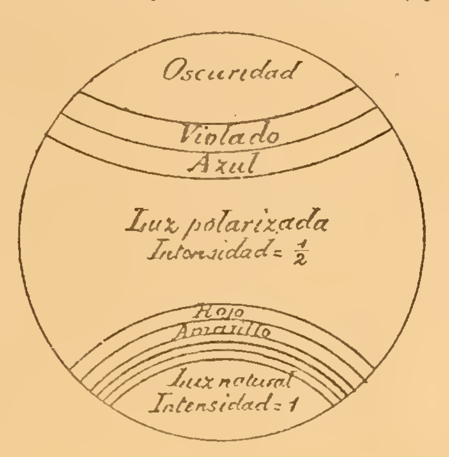


Figura 26.

Las dos bandas que limitan el campo de luz polarizada, la roja por un lado y la azul por el otro, son curvas, pero la primera es de curvatura más pronunciada y de sentido contrario al de la segunda. La figura 26 es el esquema del campo de un prisma de Nicol, donde están representados esos diversos fenómenos.

41. Con el objeto de aumentar el campo, se ha tratado de em-

plear en el prisma de Nicol, como cemento, una substancia de índice menor que el bálsamo de Canadá, como el de copaiba, el aceite de linaza y el de adormideras, con lo cual se consigue disminuir el ángulo límite para el rayo ordinario en la proporción que indican los siguientes números:

Bálsamo de Canadá..........	Indice	= 1,549....	Ángulo límite	= 69°, 04′
Idem de copaiba..............	—	= 1,507....	—	= 65°, 03′
Aceite de linaza..............	—	= 1,485....	—	= 63°, 06′
Idem de adormideras.........	—	= 1,463....	—	= 61°, 09′

Pero como el rayo extraordinario, á medida que se acerca al plano de sección, va aproximándose también á la dirección del eje óptico, y aumenta, por consiguiente, su índice, sucederá que cuanto menor sea el de la substancia que se emplee como cemento, antes llegará á superarlo, y disminuirá en la misma medida el ángulo límite de la reflexión total. Es decir, que lo que se gana en campo por la parte del rayo ordinario, se pierde por la del extraordinario, y la ventaja de emplear esas substancias resulta nula ó muy pequeña en cuanto á la magnitud del campo, si bien existe la de que el cono de rayos polarizados no es tan oblicuo como con el bálsamo de Canadá.

42. El prisma de Nicol tiene el inconveniente de que los rayos luminosos no inciden normalmente sobre sus caras terminales, de modo que habrá reflexión parcial de ellos, y, como consecuencia, pérdida de luz. Eso tiene además otro inconveniente aún más grave: tratándose de una substancia relativamente blanda, como es el espato calizo, el pulimento de las caras es siempre defectuoso, y se originan desigualdades en su superficie, que serán causa en la cara de entrada de los rayos, por razón de su oblicuidad, de perniciosas irregularidades en la refracción. Hanse remediado estos inconvenientes cortando el prisma de Nicol perpendicularmente á sus aristas laterales, de modo que entonces la cara superior forma con la capa de bálsamo un ángulo de 69°, 46′; pero el ángulo del campo queda así disminuído muy cerca de 3°.

43. 2.—*Prisma de Hartnack y Prazmowski.*—Hemos dicho anteriormente (41) que para unir las dos mitades de que se compone el prisma de Nicol no había ventaja en emplear una substancia de menor índice que el bálsamo de Canadá, á pesar de que con ella se hacía menor el ángulo límite para el rayo ordinario, porque en la

misma medida disminuía el del rayo extraordinario. La causa de esto reside en que conforme el rayo extraordinario se aproxima al plano de sección del prisma, va disminuyendo el ángulo que forma con el eje óptico, y aumentando, por consiguiente, su índice. Si sucediera lo contrario, que el rayo extraordinario tendiera á ser normal al eje óptico cuando disminuyera su ángulo con el plano de sección, empleando cementos de índice superior al mínimo de ese rayo, se conseguiría evitar su reflexión total y que el límite del campo polarizado fuera el mismo plano de sección del prisma. Comprendiéndolo así, los constructores Hartnack y Prazmowski han modificado la orientación del prisma y del plano de sección en la siguiente forma:

ABCD (fig. 27) representa la sección principal de un romboedro de espato de aristas iguales; *AC* será la dirección del eje óptico. El prisma se orienta de modo que *abcd* represente su sección principal, y que el plano de sección *bd* sea perpendicular al eje óptico *AC*. Las caras superior é inferior se tallan normalmente á las aristas laterales para evitar los inconvenientes de la incidencia oblicua, y su inclinación con respecto al plano *bd* varía con la naturaleza de la substancia empleada para cementar las dos mitades del prisma, habiéndose calculado de modo que la bisectriz del ángulo del campo en el aire es perpendicular á dichas caras.

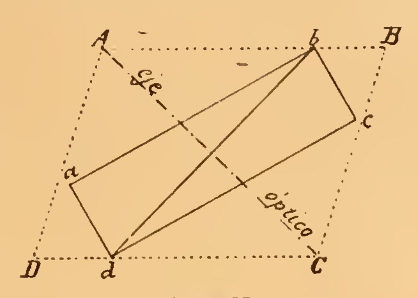


Figura 27.

Los datos relativos á los prismas de Hartnack y Prazmowski son los siguientes:

CEMENTO	Angulo de la cara de incidencia con el plano de sección.	Angulo del campo.	Longitud del prisma.
Bálsamo de Canadá.......	79°, 0′	33°	52 milímetros
Idem de copaiba..........	76°, 5′	35°	37 »
Aceite de linaza..........	73°, 5′	35°	34 »
Idem de adormideras......	71°, 0′	28°	30 »

El único inconveniente que tiene este prisma es que para construirlo se necesita, á dimensiones iguales, un romboedro de espato

de Islandia mayor que para obtener un prisma de Nicol, resultando por esa causa más caro que este último.

44. 3.—*Prisma de Thompson.*—El Profesor Thompson ha ideado un polarizador, en el cual tampoco puede experimentar el rayo extraordinario la reflexión total, cualquiera que sea su inclinación con respecto al plano de sección, y por eso el campo polarizado está limitado por ese plano, sin que sean visibles, como en el prisma de Nicol, las franjas azul y violeta.

En dicho prisma las aristas laterales son perpendiculares al eje óptico y á las caras terminales, y el plano de sección es paralelo á dicho eje óptico.

ABCD (fig. 28) es, como anteriormente, la sección principal del romboedro de espato de aristas iguales; la intersección con el prisma de Thompson es el rectángulo *abcd*, en el cual se proyecta también el plano de sección. La intersección del prisma, con un plano normal al eje óptico, está representada en la figura 29, en la cual, *bc′* es la traza del plano de sección del prisma, y el eje óptico se proyecta en *E*.

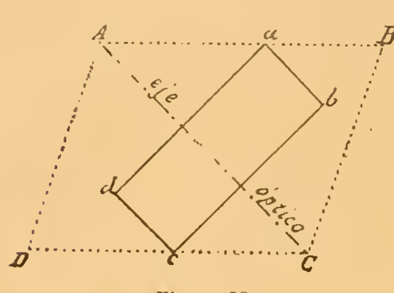


Figura 28.

En el plano de la figura 29, que es perpendicular á la cara de incidencia *cc′* y al plano de sección *bc′*, los rayos extraordinarios que encuentren á la capa de cemento *bc′* formando diversos ángulos, serán todos perpendiculares al eje óptico, y, por consiguiente, su índice será constante é igual al mínimo que corresponde al rayo extraordinario en el espato, 1,483. Si se emplea para unir los dos trozos de espato un cemento de índice superior al anterior, se tendrá, pues, la seguridad de que en ningún caso experimentará el rayo extraordinario la reflexión total.

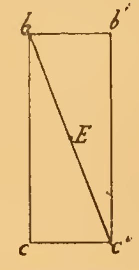


Figura 29.

Pero esa misma ventaja se obtiene en el prisma de Hartnack y Prazmowski, y para construirlo resulta economía de espato, con respecto al de Thompson, como lo demuestran los siguientes datos. De un romboedro de espato, cuyas aristas tengan 30 milímetros de longitud, se obtiene un prisma de Hartnack y Prazmowski de 37 milímetros de altura, y uno de Thompson de igual base y de sólo 28 milímetros de altura. Por esta razón la construcción de este último no se ha generalizado.

45. 4.— *Prisma de Foucault.* — Los dos trozos del prisma están separados por una delgada capa de aire, y el plano de sección forma con la cara superior, que es de crucero, un ángulo de 59°, y de 40° con las aristas laterales del prisma. La relación entre la longitud de éste y el diámetro útil es muy pequeña, 1,528, pero el campo es extremadamente reducido, de 8°, y presenta, además, el inconveniente de que las imágenes de los objetos vistos á través de él están veladas á causa de las repetidas reflexiones internas.

46. 5.— *Prisma de Glan.* — Es una modificación del de Foucault- Las caras terminales y el plano de sección son paralelos al eje óp. tico, y las primeras, perpendiculares á las aristas laterales. Ofrece un campo de 8°, pero una longitud menor que la del prisma de Foucault; pues la relación que existe entre ella y el diámetro útil es de 0,831, resultando asi más grueso que largo.

47. 6. — *Prisma de Feussner.* — Difiere considerablemente de los tipos precedentes, y consiste en una laminita delgada de espato, in eluida entre dos prismas triangulares de vidrio, cuyo conjunto es otro prisma de caras terminales normales al eje. Por su forma exterior resulta asi semejante al prisma de Hartnack y Prazmowski.

Los índices de refracción del vidrio y de la substancia cementante corresponden, respectivamente, al máximo y al mínimo del espato, y las caras terminales de la lámina de espato han de ser normales á una sección principal de esa substancia.

Además del espato, Feussner emplea, para aumentar el campo y reducir la longitud del prisma, otra substancia birrefringente, que es el nitrato de sosa, cuyos indices son: para el rayo ordinario, 1,587, y para el extraordinario, 1,336. Como cemento para unir la lámina cristalina á los prismas de vidrio se usa una mezcla de goma dammar y de monobromuro de naftalina, cuyo indice es 1,58. En el caso de que la lámina sea de espato, no es necesario un cemento sólido de elevado índice, sino un liquido; y en ese caso se encierra el prisma en un tubo corto, lleno de monobromuro de naftalina.

Pueden variarse la extensión y disposición del campo, cambiando la inclinación de la lámina birrefringente y reduciendo la longitud del prisma, como en los polarizadores anteriormente descritos.

Los datos relativos á los prismas de Feussner son los siguientes:

NÚMERO	CAMPO	Inclinación de la lámina con respecto al eje del prisma.	Relación entre la longitud y el diámetro útil.
		Prismas con lámina de espato.	
1	44°	13°, 2′	4,26
2	30°	17°, 4′	3,19
3	20°	20°, 3′	2,70
		Prismas con lámina de nitrato de sosa.	
4	54°	16°, 7′	3,53
5	30°	24°, 0′	2,25
6	20°	27°, 0′	1,96

Un prisma análogo al de Feussner fué ideado por Jamin en 1869, y consiste en una lámina delgada de espato de Islandia, incluída en una celdilla llena de bisulfuro de carbono. Zenker reemplazó este líquido por cuñas de vidrio.

B) Analizadores rectilíneos.

48. Los analizadores rectilíneos sirven para distinguir la luz polarizada rectilíneamente de la ordinaria, según se ha dicho anteriormente (33). Si un rayo de luz ordinaria incide sobre cualquiera de los polarizadores anteriormente descritos, se dividirá en dos rayos: uno que se extingue, y otro que atraviesa el polarizador. De modo que recibiendo luz ordinaria sobre un polarizador no habrá obscuridad, cualquiera que sea la posición de su sección principal. Supongamos ahora que la luz incidente está polarizada. Sea O un rayo de la luz polarizada, normal al plano de la figura 30, y cuyas vibraciones se ejecutan en la dirección PP', siendo su amplitud igual á OP. Dicho rayo penetra en un polarizador, que supondremos que es un prisma de Nicol, cuya sección principal es AB, y en él se divide en otros dos, con vibraciones, respectivamente paralelas á AB y á su per-

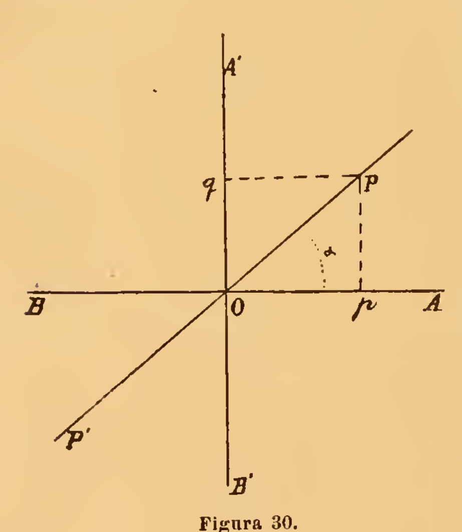


Figura 30.

pendicular $A'B'$, y cuyas amplitudes son, haciendo $OP=1$, y llamando α al ángulo POA, las siguientes:

$$Op = \cos\alpha$$

$$Oq = \operatorname{sen}\alpha.$$

El rayo cuyas vibraciones se ejecutan según la sección principal AB del nicol es el extraordinario, y el que vibra en la dirección perpendicular $A'B'$, el ordinario; pero, según se ha visto antes (36) en los prismas de Nicol, sólo se transmiten los rayos extraordinarios; así es que, en este caso, el rayo emergente es el que tiene por amplitud de vibración,

$$Op = \cos\alpha.$$

Suponiendo ahora que se hace girar al nicol alrededor de su eje, hasta que su sección principal AB forme con OP un ángulo $\alpha = 90^0$,

$$Op = \cos\alpha = \cos 90^0 = 0;$$

y siendo la amplitud del rayo emergente igual á cero, lo será también su intensidad (10), produciéndose obscuridad completa.

De las anteriores consideraciones se deduce que, por medio de un prisma de Nicol, puede distinguirse la luz ordinaria de la polarizada, pues en el primer caso no se producirá nunca obscuridad haciendo girar al nicol alrededor de su eje, mientras que en el segundo habrá extinción total de luz cuando la sección principal del nicol sea perpendicular á la dirección de vibración de la luz polarizada incidente.

Análogos razonamientos pueden aplicarse á todos los polarizadores por absorción y refringentes, anteriormente descritos, y aun á los de reflexión, los cuales no reflejan un rayo de luz polarizada, cuando la dirección de vibración es paralela al plano de incidencia, siendo ésta igual al ángulo de polarización de la substancia del espejo reflector. De esto se deduce que todos los polarizadores rectilíneos pueden servir de analizadores de la misma clase.

Si un rayo de luz ordinaria penetra en un nicol, cuya sección principal es $A'B'$ (fig. 30), el rayo emergente estará polarizado, y sus vibraciones se ejecutarán en la dirección $A'B'$. Si se recibe ese rayo polarizado en otro nicol, que hace el papel de analizador, y

cuya sección principal es AB, perpendicular á $A'B'$, estaremos en el caso anterior en que $\alpha = 90°$, y se producirá obscuridad. Puede así formularse la siguiente regla: *cuando las secciones principales del polarizador y del analizador forman ángulo recto, ó están cruzadas, hay extinción total de luz.*

49. Se recomiendan especialmente para analizadores: 1.°, el prisma de Hartnack y Prazmowski, que presenta la ventaja de no reducir el campo de visión, y permite aproximar el ojo hasta el punto de cruce de los rayos emergentes, cosa que no sucede en el de Nicol; 2.°, el de Feussner, principalmente el que tiene 6 milímetros de diámetro útil y 13,5 milímetros de altura. Sleeman ha deducido de sus experiencias que en lo concerniente á los analizadores las investigaciones para su perfeccionamiento deben dirigirse más bien al descubrimiento de un cristal artificial que absorba uno de los rayos polarizados, que á las modificaciones basadas sobre la reflexión total. Ese objetivo persiguen los trabajos del Doctor Heraphat sobre el iodo-sulfato de quinina; pero requiere grandes cuidados de manipulación el obtener cristales de esa substancia, conocida con el nombre de *heraphatita*. Si se pudieran conseguir del tamaño conveniente, serían de gran valor como analizadores.

Esa opinión se confirma por la existencia de un inconveniente anejo á ciertas formas de analizadores. Es frecuente, sobre todo en aparatos de proyección, que haya necesidad de colocarlos en el foco de un sistema de lentes, de modo que los rayos se cruzan en el interior del prisma; y esa posición es muy desfavorable para un analizador de los usuales, en el caso de que se emplee un poderoso foco luminoso que no sea eléctrico, pues pueden producirse, por el calor que se desarrolla, daños de consideración en la substancia cementante y en las superficies que están en inmediato contacto con ella.

2. — POLARIZADORES Y ANALIZADORES CIRCULARES

50. Cuando se superpone una lámina de cuarto de onda á un polarizador rectilíneo, de manera que los ejes de elasticidad de aquélla estén á 45° de la sección principal de este último, la combinación de ambos órganos ópticos es un *polarizador circular*. Este aparato produce, en efecto, luz polarizada circularmente, según se ha demostrado anteriormente (32). El polarizador circular será *dextrogiro* ó *levogiro*, según que sea de una ú otra clase la vibración cir-

cular que produce. Si el eje de mínima elasticidad de la lámina de cuarto de onda está á 45° de la sección principal del polarizador, contándose el ángulo, á partir de esa sección principal, en el sentido del movimiento de las agujas de un reloj, la vibración circular será dextrogira (32).

En el caso de que el ángulo de 45° se cuente en sentido contrario, la vibración circular es levogira.

Si á un polarizador circular se superpone, en el sentido de la marcha de los rayos, un analizador rectilíneo, debajo del cual se coloca una lámina de cuarto de onda, cuyo eje de mínima elasticidad está á 45° de la sección principal de dicho analizador, estando ésta cruzada á ángulo recto con la del polarizador, habrá extinción total de luz cuando los ejes de mínima elasticidad de las dos láminas de cuarto de onda sean perpendiculares. En efecto; supongamos que OP (figura 31) es la sección principal del polarizador, Oa y Oc los ejes de mínima y máxima elasticidad de la lámina de cuarto de onda superpuesta al polarizador. Según la posición que ocupa el eje de mínima elasticidad de la lámina con respecto á OP, el polarizador es dextrogiro, ó produce una vibración circular de esta clase. La sección principal del analizador, perpendicular á la del polarizador, es OA, y los ejes de elasticidad de la lámina de cuarto de onda antepuesta son: Oa', que coincide con Oc, el de mínima, y Oc', en la misma dirección que Oa, el de máxima.

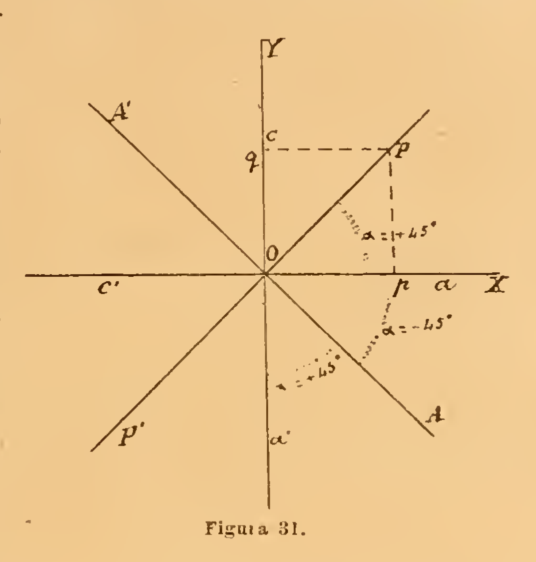


Figura 31.

Designando por r_0, r_e los retardos que sufren los rayos que vibran paralelamente á Oa, Oc, en la primera lámina, $r_0 - r_e = \frac{1}{4}\lambda$. Llamando igualmente $r_{o'}$, $r_{e'}$, á los retardos de los rayos que vibran paralelamente á Oa', Oc', $r_{o'} - r_{e'} = \frac{1}{4}\lambda$; y, por consiguiente,

$$r_0 - r_e = r_{o'} - r_{e'}; \quad r_0 + r_{e'} = r_e + r_{o'}.$$

La vibración incidente OP, cuya amplitud se toma por unidad, se descompone, al atravesar la primera lámina de cuarto de onda, en otras dos, según sus ejes de elasticidad Oa y Oc, cuyas amplitudes son:

$$p = \cos\alpha = \cos 45^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}};$$

$$q = \operatorname{sen}\alpha = \operatorname{sen} 45^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}};$$

de modo que $p = q$.

La primera vibración sufre el retardo r_o, y la segunda, el r_e. Penetran estas vibraciones en la segunda lámina de cuarto de onda, colocada debajo del analizador, sin que experimenten desviación en sus direcciones, puesto que los ejes de elasticidad en ambas láminas son paralelos; sus amplitudes seguirán siendo p, q, y $p = q$.

La primera vibración, paralela á Oa, experimentará en la segunda lámina el retardo $r_{e'}$, de modo que el retardo total será $r_o + r_{e'}$. El retardo total de la segunda vibración paralela á Oc, será $r_e + r_{o'}$; y como, según se ha demostrado anteriormente, $r'_o + r_{e'} = r_e + r_{o'}$, los retardos de las dos vibraciones perpendiculares, al salir de la segunda lámina, serán iguales y también sus anomalías.

Cuando en dos vibraciones rectilíneas perpendiculares $\varphi - \psi = 0$, como en el caso actual, la vibración resultante es rectilínea (16), y su ecuación la siguiente:

$$x = \frac{p}{q} y; \quad y = \frac{q}{p} x;$$

y siendo en este caso

$$q = p; \quad y = \frac{p}{p} x.$$

Esta ecuación es la de una línea recta, cuyo coeficiente angular ó tangente del ángulo que forma con el eje de las x, ó línea Oa, es $\frac{p}{p} = 1$. Si se designa por i ese ángulo,

$$\tan . i = 1; \; i = + 45^\circ.$$

La resultante forma, pues, con el eje de las x, ó con Oa, un án-

gulo de $+45°$, y es así paralela á OP, sección principal del polarizador. Al penetrar esta vibración en el analizador, cuya sección principal, OA, es perpendicular á OP, *se anulará produciéndose obscuridad* (48).

51. Si la lámina de cuarto de onda superpuesta al polarizador tiene su eje de mínima elasticidad Oa (fig. 31), en coincidencia con Oa', será el ángulo $\alpha = -45°$ y la vibración circular que se origina levogira. En ese caso el retardo total de la vibración paralela á Oa será $r_o + r_{o'}$, y el de la paralela á Oc, $r_e + r_{e'}$. Las anomalías correspondientes tendrán los siguientes valores:

$$\varphi = 2\pi \frac{r_0 + r_{o'}}{\lambda},$$

$$\psi = 2\pi \frac{r_e + r_{e'}}{\lambda};$$

y su diferencia será:

$$\varphi - \psi = 2\pi\left(\frac{r_0 + r_{o'} - r_e - r_{e'}}{\lambda}\right) = 2\pi\left(\frac{(r_0 - r_e) + (r_{o'} - r_{e'})}{\lambda}\right);$$

siendo

$$r_0 - r_e = \frac{1}{4}\lambda; \quad r_{o'} - r_{e'} = \frac{1}{4}\lambda,$$

$$\varphi - \psi = 2\pi \frac{1}{2} = \pi.$$

Por lo expuesto en el párrafo (16) se deduce que, en este caso, la vibración resultante es rectilínea, y su ecuación

$$y = -\frac{p}{p}x;$$

$$\text{tang}\, i = -\frac{p}{p} = -1; \quad i = -45°.$$

La resultante coincidirá con OA, sección principal del analizador, el cual *la dejará pasar sin pérdida teórica de intensidad.*

52. De los razonamientos precedentes se deduce: que un anali-

zador compuesto de un prisma de Nicol, por ejemplo, y una lámina de cuarto de onda antepuesta, cuyo eje de mínima elasticidad forma un ángulo de 45° con la sección principal de aquél, cruzada con la del polarizador, contándose ese ángulo á partir del eje de mínima elasticidad en sentido levogiro, deja pasar una vibración circular levogira é intercepta una dextrogira. Ese analizador se denomina, por esa causa, *circular levogiro.* Si el eje de mínima elasticidad de la lámina de cuarto de onda forma con la sección principal del analizador el ángulo de 45°, á partir de aquél, en sentido dextrogiro, se demostraría, de igual modo que anteriormente, que la combinación de ambos órganos intercepta la vibración circular levogira y deja pasar la dextrogira, denominándose el aparato, por esa circunstancia, *analizador circular dextrogiro.*

53. Si la luz que sale de un polarizador rectilíneo atraviesa un cierto medio que convierte las vibraciones rectilíneas en circulares, podrá averiguarse el sentido del movimiento de éstas, valiéndose de un analizador circular. Supongamos que éste es dextrogiro, y que su sección principal se coloca perpendicularmente á la del polarizador; si hay extinción total de luz, las vibraciones circulares son levogiras, y si no hay disminución sensible de intensidad luminosa, serán dextrogiras. Para convencerse de que las vibraciones no son rectilíneas, se hará uso de un analizador rectilíneo, observándose entonces que haciendo girar á éste no existe ninguna posición en que se produzca obscuridad completa, lo que sucedería si la vibración fuera rectilínea, en el caso de que su dirección fuera perpendicular á la sección principal del analizador.

CAPÍTULO SEGUNDO

POLARIZACIÓN ROTATORIA NATURAL

I.— Leyes experimentales de la polarización rotatoria en el cuarzo.

1.—DESCUBRIMIENTO DE LA POLARIZACIÓN ROTATORIA

54. La polarización rotatoria fué descubierta por Arago en 1811, al mismo tiempo que la polarización cromática. Estudiando la acción de la luz polarizada sobre las láminas cristalinas, comprobó que una lámina de cuarzo, tallada normalmente al eje óptico, presenta propiedades caracteristicas que no son comunes á todas las substancias uniáxicas. Mientras que, en general, una lámina normal al eje óptico de un cristal uniáxico no modifica de ningún modo el estado de polarización de los rayos luminosos que la atraviesen normalmente, y no produce fenómenos de coloración observando con un analizador, una lámina de cuarzo tallada en igual forma y observada en las mismas condiciones ofrece con luz blanca colores vivos, que se distinguen de los de la polarización cromática por dos caracteres especiales:

1.° La tinta de la imagen producida por el analizador no cambia de matiz ni de intensidad cuando se hace girar á la lámina de cuarzo alrededor de una línea paralela á su eje óptico.

2.° Si se hace girar al analizador, la imagen pasa, *de un modo continuo*, por una serie de tintas, siendo la correspondiente á la posició 0° del analizador complementaria de la que se produce con la posición 90°.

Los fenómenos son más marcados si se cambia la luz blanca por otra monocromática. En el caso de la polarización cromática, una vibración rectilínea se transforma, por la acción de la lámina cristalina, en una vibración elíptica (32) que el analizador no puede extinguir, cualquiera que sea la orientación de su sección principal. Con el cuarzo, y suponiendo que las secciones principales del

polarizador y del analizador están cruzadas á ángulo recto ó en la posición de extinción (48), la interposición de la lámina cristalina restablece la luz, pero se produce nuevamente obscuridad, haciendo girar al analizador un ángulo determinado. Eso prueba que la luz continúa polarizada rectilineamente á su emergencia de la lámina; pero que la dirección de sus vibraciones ha sufrido una rotación, medida por el ángulo de giro del analizador. De aquí el nombre de *polarización rotatoria* que se ha dado al fenómeno que estudiamos. Siendo el plano de polarización de un rayo luminoso el que, pasando por la dirección de propagación, es normal á la dirección de las vibraciones (23), la rotación de esta última implica otra igual del plano de polarización, de modo que en lo sucesivo hablaremos indistintamente de la rotación de las vibraciones ó de la del plano de polarización.

2.—LEYES EXPERIMENTALES ESTABLECIDAS POR BIOT

55. Se debe á Biot el haber establecido, por largas series de experiencias, proseguidas con la mayor perseverancia, las leyes experimentales de la polarización rotatoria en el cuarzo.

Operaba con luces imperfectamente homogéneas, obtenidas por la descomposición prismática de la luz solar. Para medir la rotación del plano de polarización de los rayos de un color determinado, colocaba el analizador de modo que hubiera extinción total de luz en ausencia de la lámina de cuarzo; colocando ésta en seguida en el trayecto de la luz polarizada, se restablecía la iluminación del campo, y bastaba entonces medir el ángulo que era preciso hacer girar á la sección principal del analizador para producir nuevamente obscuridad. Ese ángulo mide la rotación del plano de polarización para el color empleado. Biot llegó así á formular las siguientes leyes:

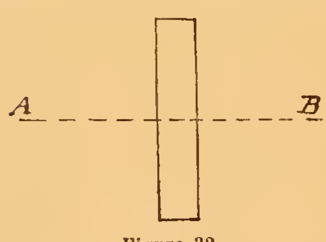


Figura 32.

1.ª El ángulo de rotación es proporcional al espesor de la lámina.

2.ª El sentido y la magnitud de ese ángulo no cambia cuando se invierte la lámina.

En otros términos: si el rayo luminoso atraviesa la lámina de *A* hacia *B* (fig. 32), ó de *B* hacia *A*, un observador que mire en la dirección de

donde viene el rayo, ve siempre que la rotación del plano de polarización se efectúa en el mismo sentido y tiene igual valor.

3.ª La rotación por milímetro de espesor es la misma en todos los cristales de cuarzo, pero su sentido varía. Existen dos clases de cristales: en los unos, llamados *dextrogiros*, la rotación se efectúa en el sentido del movimiento de las agujas de un reloj; en los otros, denominados *levogiros*, la rotación es de sentido contrario al movimiento de dichas agujas.

4.ª La rotación por milímetro de espesor crece rápidamente del rojo al violeta, y varía, *próximamente*, en razón inversa del cuadrado de la longitud de onda.

Esta especie de dispersión, denominada *dispersión rotatoria*, es mucho más marcada que la prismática, siendo imposible tallar láminas de cuarzo suficientemente delgadas para que no produzcan coloraciones sensibles en la luz blanca.

Biot obtuvo los números siguientes para las rotaciones producidas por una placa de cuarzo de un milímetro de espesor:

DESIGNACIÓN DE LOS COLORES	Valores de λ en milésimas de milímetro.	Rotación del plano de polarización
Rojo extremo	0,645	17º, 29′, 47″
Vidrio rojo	0,628	18º, 25′, 00″
Límite entre el rojo y el anaranjado.	0,596	20º, 28′, 47″
Idem entre el anaranjado y el amarillo.	0,571	22º, 18′, 49″
Amarillo medio	0,550	24º, 00′, 00″
Límite entre el amarillo y el verde	0,532	25º, 40′, 31″
Idem entre el verde y el azul	0,492	30º, 02′, 45″
Idem entre el azul y el índigo	0,459	34º, 34′, 18″
Idem entre el índigo y el violeta	0,439	37º, 51′, 58″
Violeta extremo	0,406	44º, 04′, 58″

Cuando se efectuaron estas primeras experiencias de Biot no eran conocidas todavía las rayas de Fraunhofer en el espectro solar, faltando, por consiguiente, el medio de definir exactamente las diferentes regiones del espectro. Más tarde Biot se sirvió de los rayos definidos por las rayas del espectro para establecer la ley de la dispersión rotatoria, é hizo uso de las longitudes de onda determinadas por Fraunhofer; pero como medía siempre la rotación del plano de polarización por el mismo procedimiento, sus resultados no ofrecen la exactitud suficiente. Posteriormente se han efectuado experiencias más precisas para el estudio de la dispersión rotatoria del cuarzo y

de otras substancias por Broch, Wiedemann, Soret y Sarasin, Gummlich, Guye, Sohncke, etc., de las cuales nos ocuparemos en otro lugar de esta Memoria.

3.—FENÓMENOS PRODUCIDOS POR LA POLARIZACIÓN ROTATORIA CON LUZ BLANCA

56. Es fácil darse cuenta de los fenómenos de coloración que presenta una placa de cuarzo, normal al eje óptico, entre un polarizador y un analizador con luz blanca. Las direcciones de vibración de los diferentes rayos simples de que esa luz está compuesta, experimentan rotaciones desiguales al atravesar el cuarzo, y forman, por consiguiente, ángulos desiguales con la sección principal del analizador. La intensidad de cada color en la imagen que forma el analizador, se obtiene multiplicando la que tiene en la luz incidente por el cuadrado del coseno del ángulo que forma la dirección de vibración, después de atravesar la placa de cuarzo, con la sección principal del analizador. En efecto:

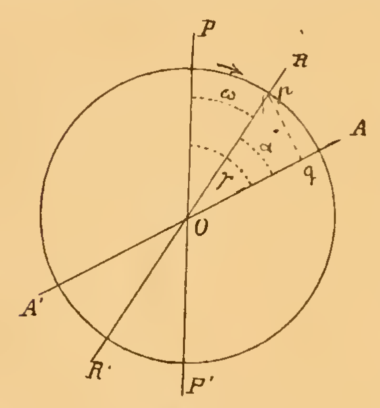


Figura 32 bis.

Sea PP' (fig. 32 bis) la sección principal del polarizador, y, por consiguiente, la dirección de vibración de los rayos incidentes, y supongamos que para los rojos esa dirección ha girado, después de atravesar la placa de cuarzo, hasta coincidir con la línea RR'. AA' es la sección principal del analizador que forma con RR' el ángulo α.

Supongamos que la amplitud de los rayos rojos sea Op, su intensidad será $\overline{Op}^2$ (10). Proyectada esa amplitud sobre AA', la de los rayos rojos en la imagen del analizador será:

$$Oq = Op \cdot \cos \alpha;$$

y su intensidad,

$$\overline{Oq}^2 = \overline{Op}^2 \cos^2 \alpha.$$

Las intensidades de los diferentes colores simples, en la imagen del analizador, no son, por consiguiente, proporcionales á las que poseen en la luz blanca incidente, puesto que el ángulo α no es igual para dichos colores. Como consecuencia de ello, la imagen del analizador será coloreada, y en su tinta predominará el color para el cual es mínimo el ángulo α.

Cuando el espesor de la lámina de cuarzo es bastante grande para que el arco de la dispersión rotatoria comprenda un gran número de circunferencias, sucederá que el ángulo α será próximamente igual para todos los colores, y en ese caso sus intensidades son proporcionales á las que poseen en la luz incidente, y la imagen del analizador será blanca.

Se puede calcular aproximadamente la tinta que debe presentar la imagen del analizador, con láminas de cuarzo no excesivamente gruesas, conociendo la intensidad de cada uno de los siete colores principales en la luz blanca incidente, sus rotaciones ω y el ángulo γ, que forman las secciones principales del polarizador y del analizador. Se conocen así $\overline{Op}^2$ y el ángulo α, que es la diferencia $\omega - \gamma$, ó $\gamma - \omega$; de modo que con esos datos, y aplicando la fórmula anterior, podrá deducirse el valor de $\overline{Oq}^2$. Determinadas así las intensidades de los siete colores principales en la imagen del analizador, la regla de Newton permite calcular la tinta de esa imagen. Biot practicó muchas comprobaciones experimentales de este género y los resultados del cálculo fueron siempre confirmados por la observación.

57. Cuando el espesor de la lámina de cuarzo no excede de 5 milímetros, entre los diferentes colores que se producen haciendo girar al analizador, hay uno particularmente notable que fué observado por Biot y designado por él con el nombre de *tinta sensible ó de paso*. Es un color gris violáceo que no ofrece semejanza con ninguno de los del espectro solar, y se distingue por dos caracteres especiales: 1.°, la imagen del analizador, al pasar por esta tinta, presenta un *mínimum* de intensidad luminosa muy notable; 2.°, un pequeñísimo giro del analizador, en un sentido ó en otro, basta para hacerla pasar al rojo ó al azul. A este último carácter debe el nombre de *tinta sensible*.

La experiencia demuestra que cuando aparece la tinta sensible, la sección principal del analizador es perpendicular á la dirección de vibración de los rayos correspondientes al amarillo medio del espectro. Esos rayos, que son los de mayor intensidad luminosa, faltan entonces en la imagen, la cual debe, por consiguiente, ofrecer un

mínimo de intensidad muy marcado. Para determinar la tinta que debe presentar esa imagen, es preciso calcular los ángulos que forman las direcciones de vibración de los otros colores con la sección principal del analizador, ó lo que es lo mismo, con el plano de polarización de los rayos correspondientes al amarillo medio. Suponiendo que la lámina de cuarzo tenga 1 milímetro de espesor, y utilizando los ángulos de rotación medidos por Biot, cuyos valores se consignan en el cuadro del párrafo 55, los ángulos α para los diferentes colores son los siguientes:

Rojo extremo........................	$\alpha = 90^0 + 24^0 - 17^0, 29', 47'' = 96^0, 30', 13''$
Idem del vidrio de Biot..............	$\alpha = 90^0 + 24^0 - 18^0, 25', 00'' = 95^0, 35', 00''$
Límite entre el rojo y el anaranjado..	$\alpha = 90^0 + 24^0 - 20^0, 28', 47'' = 93^0, 31', 13''$
Idem entre el anaranjado y el amarillo.	$\alpha = 90^0 + 24^0 - 22^0, 18', 49'' = 91^0, 41', 11''$
Amarillo medio......................	$\alpha = 90^0 + 24^0 - 24^0, 00', 00'' = 90^0, 00', 00''$
Límite entre el amarillo y el verde...	$\alpha = 90^0 + 24^0 - 25^0, 40', 31'' = 88^0, 19', 29''$
Idem entre el verde y el azul.........	$\alpha = 90^0 + 24^0 - 30^0, 02', 45'' = 83^0, 57', 15''$
Idem entre el azul y el índigo........	$\alpha = 90^0 + 24^0 - 34^0, 34', 18'' = 79^0, 25', 42''$
Idem entre el índigo y el violeta.....	$\alpha = 90^0 + 24^0 - 37^0, 51', 58'' = 76^0, 08', 02''$
Violeta extremo.....................	$\alpha = 90^0 + 24^0 - 44^0, 04', 58'' = 69^0, 55', 02''$

Las intensidades de los diferentes colores en la imagen que produce el analizador se obtienen multiplicando sus intensidades primitivas en la luz blanca incidente por los cuadrados de los cosenos de los ángulos contenidos en el anterior cuadro. Se ve, por consiguiente, que la tinta sensible se compondrá, sobre todo, de violeta y azul mezclados con un poco de rojo y anaranjado. Si la placa de cuarzo es dextrogira y se hace girar el analizador un pequeño ángulo hacia la derecha, aumentarán los valores de los ángulos α, consignados anteriormente, y el correspondiente al color azul se aproximará á 90°, y su coseno á cero. La intensidad de ese color disminuirá, pues, considerablemente, y aumentará la del rojo, predominando éste en la imagen. Si, por el contrario, se hace girar el analizador hacia la izquierda, disminuirán los valores de α y tenderá á anularse la intensidad del color rojo, aumentando la del azul, y este último color predominará en la imagen.

Con una placa levogira los resultados son inversos de los anteriores.

La composición de la tinta sensible varía evidentemente con el grueso de la placa de cuarzo; pero mientras ese espesor no exceda de 5 milímetros, la rotación del analizador para obtenerla es pro-

porcional al grueso de la placa de cuarzo. Valiéndose de la sensibilidad de la tinta de paso, se puede medir la rotación de un color determinado del espectro, sin necesidad de recurrir á una luz homogénea ó monocromática. Para ello se empieza por cruzar á ángulo recto las secciones principales del polarizador y analizador antes de intercalar la placa de cuarzo; después de colocada ésta se hace girar al analizador á la derecha ó á la izquierda, según el sentido de la rotación del cuarzo, hasta que se produzca la tinta sensible, en cuyo caso la dirección de vibración del amarillo medio es perpendicular á la sección principal del analizador. El giro de éste, desde su primitiva posición, medirá la rotación de la dirección de vibración del amarillo medio producida por la placa de cuarzo que se examina. Conocida ya la rotación para el amarillo medio, la que corresponde á otro cualquier color, de longitud de onda λ, se puede calcular aplicando la cuarta ley de Biot (55).

Es preciso advertir que si la luz incidente está coloreada, ó el cuarzo presenta algún color, el *máximum* de intensidad luminosa no corresponde al amarillo medio, y, por consiguiente, la tinta sensible difiere de la que se produce con luz blanca.

II.—Teoria de Fresnel sobre la polarización rotatoria.

58. Poco tiempo después del descubrimiento de los fenómenos de la polarización rotatoria en el cuarzo, Fresnel halló su interpretación en la teoría de las ondulaciones. La explicación dada por él reposa sobre el hecho de que un rayo polarizado circularmente atraviesa sin alteración una placa de cuarzo en la dirección del eje. Un rayo polarizado circularmente es la resultante de dos rayos polarizados rectilineamente, con vibraciones perpendiculares, y que presentan un retardo relativo de $\frac{1}{4}$ T (17) ó una diferencia de marcha de $\frac{1}{4}\lambda$: la lámina de cuarzo hace girar una misma cantidad el plano de polarización de esos rayos componentes, están, por consiguiente, polarizados á ángulo recto al salir de la lámina y su diferencia de marcha no ha sido alterada, pues atraviesan el cuarzo en la dirección de su eje óptico. Al salir, su resultante será, pues, un rayo circular. Para explicar las particularidades que ofrecen los fenómenos de la polarización rotatoria, basta admitir, como lo ha demostrado Fresnel, que los rayos circulares dextrogiros y los levogiros atraviesan una lámina de cuarzo en la dirección del eje óptico

con velocidades diferentes, y que la del rayo dextrogiro es mayor que la del levogiro en las placas de cuarzo dextrogiras, mientras que sucede lo contrario en las levogiras.

1.— EXPLICACIÓN GEOMÉTRICA DE LA ROTACIÓN DEL PLANO DE POLARIZACIÓN Ó DE LA DIRECCIÓN DE VIBRACIÓN

59. Admitiendo la hipótesis que se acaba de enunciar, se puede explicar, geométricamente ó analíticamente, la rotación del plano de polarización.

Supongamos una vibración rectilínea NN' (fig. 33) cuya ampli-

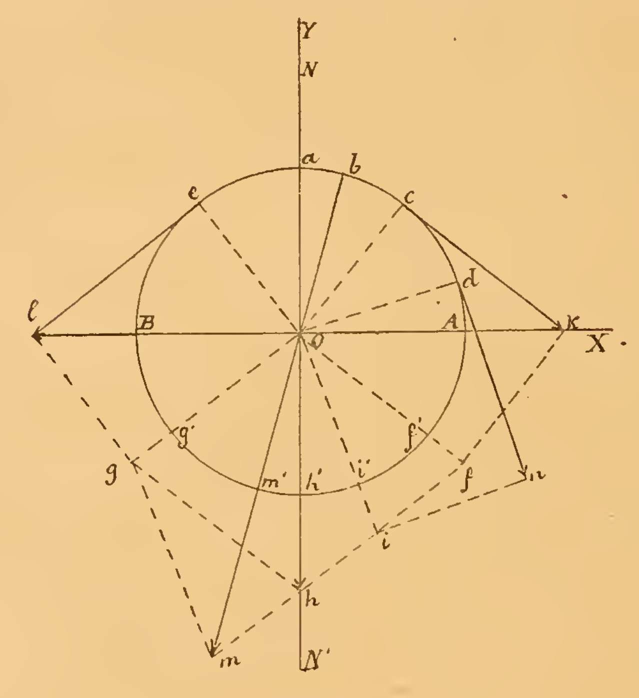


Figura 33.

tud es ON; puede descomponerse en otras dos iguales, en la misma dirección, de igual anomalía y cuya amplitud sea $Oa = \frac{1}{2}\ ON$ (11). Sin perturbación de ese movimiento vibratorio pueden agregarse dos vibraciones OA, OB, perpendiculares á las primeras, de igual

periodo que ellas, de la misma amplitud y que se ejecuten en opuesto sentido, es decir, que posean fases opuestas. Para que se realice esta última condición es preciso que su retardo relativo $r_0 - r_e = \frac{1}{2} \lambda$ (5), en cuyo caso la diferencia de sus anomalías será:

$$\varphi - \varphi' = 2\pi \frac{1}{2} = \pi; \quad \cos(\varphi - \varphi') = -1;$$

y, por consiguiente, la amplitud de la resultante será (11):

$$P = p - p';$$

pero como hemos supuesto que las amplitudes de estas componentes son iguales,

$$P = o,$$

y la intensidad de la resultante será igual á cero.

Una de esas vibraciones que se efectúan en opuesto sentido la suponemos, además, retrasada con respecto á una de las vibraciones NN', $\frac{1}{4} T$; es decir, que cuando la molécula vibrante que sigue su impulso está todavía en el origen O, debe estar ya en a obedeciendo á uno de los movimientos vibratorios que se efectúan en la dirección ON. En estas condiciones, si se combina una de las vibraciones Oa con la OA, resultará una vibración circular dextrogira, y otra levogira si se combina la segunda cuya amplitud es Oa y la OB. Se sabe que en una vibración circular el movimiento de la molécula vibrante es uniforme al recorrer su trayectoria, la velocidad es igual en todos los momentos á la circunferencia de la trayectoria dividida por el periodo de la vibración y tiene una dirección tangencial.

Para demostrar que las dos vibraciones circulares producen siempre una rectilínea en la dirección NN', supongamos que dos moléculas vibrantes parten en el mismo instante del punto a, recorriendo en sentido inverso la circunferencia trazada en la figura 33. Como la volocidad es igual en ambas, puesto que son iguales los radios de las trayectorias y los periodos de vibración, recorrerán en igual tiempo espacios iguales, y al cabo del tiempo t habrán llegado á los puntos e y c, que satisfacen á la condición de que

$ac = ae$. Las velocidades en ese tiempo estarán representadas para las dos moléculas, en dirección y magnitud, por las tangentes de igual longitud ck, el, respectivamente. Para hallar la resultante de dichas velocidades, con arreglo á los principios de la mecánica, trácense las rectas Of, Og, paralelas é iguales, respectivamente, á las tangentes ck, el, y sobre ellas constrúyase el paralelogramo $Oghf$ cuya diagonal Oh representa la dirección y magnitud de la velocidad resultante. Por ser los lados Og, Of iguales, el paralelogramo es un rombo, y, por consiguiente, la diagonal Oh es bisectríz del ángulo $g\,Of$. También lo será del $e\,Oc$, puesto que

$$\text{arco } ea = \pi - \text{arco } h'\,g' - \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{2} - \text{arco } h'\,g'$$

$$\text{arco } ca = \pi - \text{arco } h'\,f' - \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{2} - \text{arco } h'\,f';$$

y como, arco $h'g' =$ arco $h'f'$, por ser las medidas de los ángulos iguales $g\,Oh$ y $h\,Of$, se deduce que

$$\text{arco } ea = \text{arco } ca.$$

La línea NN' divide también el arco ce en dos partes iguales, luego se confunde con la diagonal Oh.

Dedúcese, por consiguiente, de los anteriores razonamientos que la resultante de los dos movimientos circulares tiene la dirección de la línea NN'. Pasado otro tiempo t', las moléculas vibrantes ocuparán posiciones simétricas con respecto á la recta Oh, y ésta será siempre diagonal del paralelogramo de las velocidades.

Supongamos ahora que las vibraciones circulares han atravesado un cierto espesor de un medio que permite mayor velocidad á la dextrogira que á la levogira, por ejemplo. Como consecuencia de ello, después del tiempo t', invertido en atravesar dicho medio, la molécula que vibra en sentido dextrogiro habrá llegado al punto d de su trayectoria, y la levogira al e, siendo $ad > ae$. Hállese, como anteriormente, la resultante de esos dos movimientos por medio del paralelogramo $Ogmi$ cuya diagonal Om representa su dirección y velocidad en el tiempo t'. Dicha diagonal no coincide con la recta NN', porque es bisectriz del ángulo gOi en lugar de serlo del $g\,Of$. Transcurrido el tiempo $t' + t''$, y ya en el aire, las moléculas d, e,

se habrán desplazado arcos iguales, y las rectas paralelas á las tangentes en las nuevas posiciones serán simétricas con respecto á la recta *mOb*, la cual será también entonces diagonal del paralelogramo de las velocidades.

Se demuestra así que al atravesar el medio que permite mayor velocidad á la vibración circular dextrogira que á la levogira, la dirección primitiva de las vibraciones gira en sentido dextrogiro un ángulo que mide el arco *ab*. La diferencia de caminos recorridos en sus trayectorias por las moléculas dextrogira y levogira está representada por el arco *cd*, haciendo $ac = ae$, y vamos á demostrar que dicho arco *cd* es doble del *ab*.

En efecto:

$$bc = bd; \text{ pero, } bc = ea + ab; \text{ y } bd = ea - ab + cd;$$

luego,

$$ea + ab = ea - ab + cd; \; 2\,ab = cd.$$

Equivale esto á decir que *el ángulo de giro de la dirección primitiva de las vibraciones es la mitad de la diferencia de caminos recorridos por las moléculas dextrogira y levogira al atravesar el medio dotado de poder rotatorio.*

2. — EXPLICACIÓN ANALÍTICA DE LA ROTACIÓN DEL PLANO DE POLARIZACIÓN Ó DE LA DIRECCIÓN DE VIBRACIÓN

60. Supongamos que el rayo polarizado incidente ejecuta vibraciones paralelas á *ba* (fig. 34), cuya recta adoptaremos por eje de las x. El movimiento vibratorio en ese rayo, suponiendo igual á cero la anomalía, estará representado por la siguiente ecuación:

$$x = a \,.\, \text{sen}\, 2\,\pi\, \frac{t}{T};$$

designando por a la amplitud de las vibraciones.

Este movimiento puede descomponerse (11) en otros dos rectilí-

neos en la misma dirección, y con igual anomalía, representados por las ecuaciones:

$$x' = \frac{a}{2} \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$$

$$x'' = \frac{a}{2} \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}.$$

Sin alteración de ese movimiento vibratorio pueden añadirse dos vibraciones rectilíneas, y', y'', perpendiculares á las anteriores, que se ejecuten en la dirección *cd*, eje de las *y*, de amplitud $\frac{a}{2}$, y de sentido contrario ó que tienen fases opuestas (59). Una de dichas vibraciones, la y', por ejemplo, debe estar en retardo con respecto á las $x', x'', \frac{1}{4} T$. Las ecuaciones de las vibraciones y', y'' se deducen del modo siguiente:

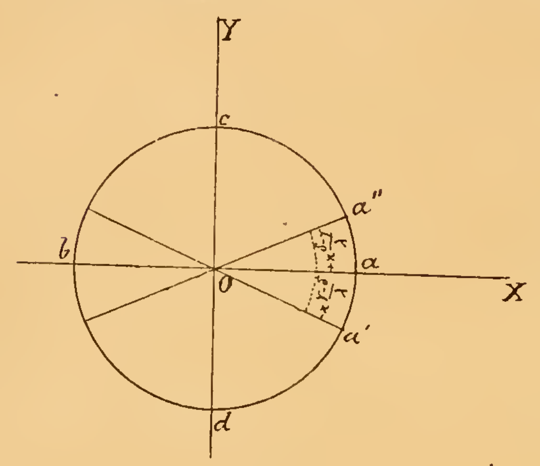


Figura 34.

Estando la vibración y' en retardo de $\frac{1}{4} T$ con respecto á la x', su desplazamiento en el tiempo t será el que correspondía á dicha vibración x' en el tiempo $t - \frac{1}{4} T$, ó bien,

$$y' = \frac{a}{2} \operatorname{sen} \left(2\pi \frac{t - \frac{1}{4} T}{T} \right) = \frac{a}{2} \operatorname{sen} \left(2\pi \frac{t}{T} - \frac{\pi}{2} \right) = -\frac{a}{2} \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

La vibración y'' se halla en retardo con respecto á la y' $\frac{1}{2} T$, puesto que sus fases son opuestas (5), y como la y' se halla retrasada $\frac{1}{4} T$

con respecto á la x', la y'' lo estará, con respecto á esa misma vibración x', el tiempo $\frac{1}{2} T + \frac{1}{4} T = \frac{3}{4} T$; luego su desplazamiento, en el tiempo t, será:

$$y'' = \frac{a}{2} \operatorname{sen} \left(2\pi \frac{t - \frac{3}{4} T}{T} \right) = \frac{a}{2} \operatorname{sen} \left(2\pi \frac{t}{T} - \frac{\pi}{2} - \pi \right) =$$

$$= \frac{a}{2} \cos \left(\frac{\pi}{2} - 2\pi \frac{t}{T} + \frac{\pi}{2} + \pi \right) = \frac{a}{2} \cos \left(2\pi - 2\pi \frac{t}{T} \right) =$$

$$= \frac{a}{2} \cos \left(- 2\pi \frac{t}{T} \right) = \frac{a}{2} \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Combinando las vibraciones x', y', que son rectangulares, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} x' &= \frac{a}{2} \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} \\ y' &= -\frac{a}{2} \cos 2\pi \frac{t}{T} \end{aligned} \right\}$$

que corresponden á las vibraciones axiles de una circular levogira, puesto que en ellas son iguales y de signo contrario los coeficientes de $\operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$ y de $\cos 2\pi \frac{t}{T}$ (18).

Combinando igualmente las vibraciones x'' y'', resultan las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} x'' &= \frac{a}{2} \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T} \\ y'' &= \frac{a}{2} \cos 2\pi \frac{t}{T} \end{aligned} \right\}$$

que representan una vibración circular dextrogira, por ser iguales y del mismo signo los coeficientes de $\operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{T}$ y de $\cos 2\pi \frac{t}{T}$ (18).

Supongamos que las anteriores vibraciones circulares penetran en un medio que permite propagarse con más velocidad á la dextrogira que á la levogira. Sean δ, γ, los retardos que en su propagación experimentan la vibración circular dextrogira y levogira, respectivamente, al recorrer el espesor del medio considerado, con respecto á la que hubieran tenido en el aire; hemos supuesto que $\gamma > \delta$. Las anomalías correspondientes á las vibraciones axiles de cada una de las vibraciones circulares serán (8):

$$2\pi\frac{\delta}{\lambda}, \text{ para las de la vibración circular dextrogira;}$$

$$2\pi\frac{\gamma}{\lambda}, \text{ para las de la vibración circular levogira.}$$

En ese caso, sus ecuaciones respectivas deberán escribirse del modo siguiente:

$$\left.\begin{aligned} x' &= \frac{a}{2}\operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} - 2\pi\frac{\gamma}{\lambda}\right) \\ y' &= -\frac{a}{2}\cos\left(2\pi\frac{t}{T} - 2\pi\frac{\gamma}{\lambda}\right) \end{aligned}\right\}$$

vibración circular levogira;

$$\left.\begin{aligned} x'' &= \frac{a}{2}\operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} - 2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right) \\ y'' &= \frac{a}{2}\cos\left(2\pi\frac{t}{T} - 2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right) \end{aligned}\right\}$$

vibración circular dextrogira.

Llamemos X á la resultante de las dos vibraciones x', x'', se tendrá:

$$X = x' + x'' = \frac{a}{2}\left[\operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} - 2\pi\frac{\gamma}{\lambda}\right) + \operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T} - 2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right)\right] =$$

$$= \frac{a}{2}\left[\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\cos 2\pi\frac{\gamma}{\lambda} - \cos 2\pi\frac{t}{T}\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma}{\lambda} + \right.$$

$$+\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\cos2\pi\frac{\delta}{\lambda}-\cos2\pi\frac{t}{T}\operatorname{sen}2\pi\frac{\delta}{\lambda}\Big]=$$

$$=\frac{a}{2}\,.\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\left(\cos2\pi\frac{\gamma}{\lambda}+\cos2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right)-$$

$$-\frac{a}{2}\cos2\pi\frac{t}{T}\left(\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma}{\lambda}+\operatorname{sen}2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right)=$$

$$=\frac{a}{2}\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\left(2\cos2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}\cos2\pi\frac{\gamma-\delta}{2\lambda}\right)-$$

$$-\frac{a}{2}\cos2\pi\frac{t}{T}\left(2\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}\cos2\pi\frac{\gamma-\delta}{2\lambda}\right)=$$

$$=a\cos\pi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}\left(\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\,.\cos2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}-\right.$$

$$\left.-\cos2\pi\frac{t}{T}\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}\right)=$$

$$=a\cos\pi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}\operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T}-2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}\right).$$

Designando igualmente por Y la resultante de las vibraciones y', y'':

$$Y=y'+y''=-\frac{a}{2}\cos\left(2\pi\frac{t}{T}-2\pi\frac{\gamma}{\lambda}\right)+\frac{a}{2}\cos\left(2\pi\frac{t}{T}-2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right)=$$

$$=-\frac{a}{2}\left(\cos2\pi\frac{t}{T}\cos2\pi\frac{\gamma}{\lambda}+\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma}{\lambda}\right)+$$

$$+\frac{a}{2}\left(\cos2\pi\frac{t}{T}\cos2\pi\frac{\delta}{\lambda}+\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\operatorname{sen}2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right)=$$

$$=-\frac{a}{2}\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\left(\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma}{\lambda}-\operatorname{sen}2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right)-$$

$$-\frac{a}{2}\cos2\pi\frac{t}{T}\left(\cos2\pi\frac{\gamma}{\lambda}-\cos2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right)=$$

$$=-\frac{a}{2}\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\left(2\cos2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma-\delta}{2\lambda}\right)+$$

$$+\frac{a}{2}\cos 2\pi\frac{t}{T}\left(2\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma-\delta}{2\lambda}\right)=$$

$$=-a\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\cos 2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma-\delta}{2\lambda}+$$

$$+a\cos 2\pi\frac{t}{T}\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma-\delta}{2\lambda}=$$

$$=-a\operatorname{sen}\pi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}\left(\operatorname{sen}2\pi\frac{t}{T}\cos 2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}-\right.$$

$$\left.-\cos 2\pi\frac{t}{T}\operatorname{sen}2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}\right)=$$

$$=-a\operatorname{sen}\pi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}\operatorname{sen}\left(2\pi\frac{t}{T}-2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}\right).$$

Las dos vibraciones X, Y, que son rectilíneas y perpendiculares, cuyas amplitudes son, respectivamente:

$$a\cos\pi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}=q$$

$$-a\operatorname{sen}\pi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}=p,$$

y dotadas de la misma anomalía, que es igual á $2\pi\frac{\gamma+\delta}{2\lambda}$, producirán una vibración rectilinea (12), cuya ecuación será:

$$\frac{y}{x}=\frac{p}{q}=-\operatorname{tang}\pi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}=\operatorname{tang}\left(-\pi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}\right).$$

La dirección de la resultante formará, por consiguiente, con el eje de las x un ángulo igual á $-\pi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}$, y será la recta Oa' (figura 34); y como la dirección primitiva de las vibraciones coincidía con Oa, ha girado aquélla, en sentido dextrogiro, el ángulo

$$a\,Oa'=\pi\frac{\gamma-\delta}{\lambda}.$$

Para relacionar ese ángulo de giro con la diferencia de camino recorrido por la molécula vibrante dextrogira con respecto á la levogira, basta tener presente que, mientras aquélla recorre toda su trayectoria circular 2π, durante el período T de la vibración, con movimiento uniforme, el rayo se ha propagado á una distancia λ, también con movimiento uniforme, durante el mismo tiempo T. Por consiguiente, será lícito deducir la diferencia x del camino recorrido por la molécula dextrogira respecto á la levogira, que corresponde á una diferencia de propagación del rayo dextrogiro respecto al levogiro igual á $\gamma - \delta$, por medio de la siguiente proporción:

$$2\pi : \lambda :: x : \gamma - \delta; \quad x = 2\pi \frac{\gamma - \delta}{\lambda}.$$

Se ve que este ángulo es doble del que hemos hallado anteriormente para valor de la rotación experimentada por la dirección primitiva de las vibraciones.

Si la vibración circular levogira se propaga con más rapidez que la dextrogira, $\delta > \gamma$, y como en el caso anterior,

$$\frac{y}{x} = \frac{p}{q} = -\operatorname{tang} \pi \frac{\gamma - \delta}{\lambda} = \operatorname{tang} \left(-\pi \frac{\gamma - \delta}{\lambda} \right).$$

El ángulo $\pi \frac{\gamma - \delta}{\lambda}$ será negativo y podrá expresarse del modo siguiente: $-\pi \frac{\delta - \gamma}{\lambda}$; sustituyendo este valor en la ecuación anterior,

$$\frac{y}{x} = \operatorname{tang} \left(-\left(-\pi \frac{\delta - \gamma}{\lambda} \right) \right) = \operatorname{tang} \pi \frac{\delta - \gamma}{\lambda}.$$

La dirección de la resultante formará, en consecuencia, con el eje de las x un ángulo igual á $+\pi \frac{\delta - \gamma}{\lambda}$ y será la recta Oa''; pero como la primitiva dirección de las vibraciones coincidía con Oa, ha girado aquélla en sentido levogiro el ángulo $aOa'' = \pi \frac{\delta - \gamma}{\lambda}$.

3.—DIFERENCIA DE VELOCIDADES DE LOS DOS RAYOS CIRCULARES

61. Para calcular la diferencia entre las velocidades de propagación en el cuarzo de los dos rayos circulares de sentido inverso, obsérvese que una placa de aquella sustancia, de un milímetro de espesor, hace girar 24° el plano de polarización del amarillo medio; de donde resulta que una lámina de 15 milímetros producirá en ese color una rotación de 360°. Se tiene, entonces, designando por λ la longitud de onda de los rayos correspondientes al amarillo medio, y suponiendo que el cuarzo es levogiro, $\pi \frac{\delta - \gamma}{\lambda} = 2\pi$.

Llamando *V* á la velocidad de los rayos amarillos en el aire, *D, G* las velocidades de propagación de los rayos circulares derecho é izquierdo, en el cuarzo, los valores de δ, γ se pueden deducir del modo siguiente:

El rayo circular dextrogiro recorre en la unidad de tiempo el espacio *D*, luego invertirá $\frac{15}{D}$ de tiempo en recorrer el espesor 15 de la placa de cuarzo; en ese mismo tiempo $\frac{15}{D}$ hubiera recorrido el rayo en el aire

$$\frac{15}{D} \times V;$$

por consiguiente,

$$\delta = \frac{15}{D} \times V - 15.$$

De igual modo,

$$\gamma = \frac{15}{G} \times V - 15.$$

Llevando esos valores á la ecuación precedente, resulta:

$$\frac{15}{\lambda}\left(\frac{V}{D} - \frac{V}{G}\right) = 2.$$

Como hemos supuesto que la placa es levogira, $G > D$, y llamando ε á la diferencia entre esas cantidades,

$$G = D + \varepsilon,$$

siendo ε una cantidad muy pequeña.
Se puede así escribir,

$$\frac{V}{G} = \frac{V}{D\left(1 + \frac{\varepsilon}{D}\right)} = \frac{V}{D} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon}{D}};$$

multiplicando el numerador y el denominador del segundo factor del segundo miembro por $1 - \frac{\varepsilon}{D}$,

$$\frac{V}{G} = \frac{V}{D} \cdot \frac{1 - \frac{\varepsilon}{D}}{1 - \frac{\varepsilon^2}{D^2}}.$$

Siendo ε una cantidad muy pequeña se pueden despreciar las potencias de $\frac{\varepsilon}{D}$ superiores á la primera, con lo cual

$$\frac{V}{G} = \frac{V}{D}\left(1 - \frac{\varepsilon}{D}\right) = \frac{V}{D} - \frac{V\varepsilon}{D^2};$$

y, por consiguiente,

$$\frac{15}{\lambda} \cdot \frac{V\varepsilon}{D^2} = 2.$$

La relación $\frac{V}{D}$ es sensiblemente igual al índice ordinario del cuarzo, que es 1,508, ó aproximadamente $\frac{3}{2}$. La ecuación precedente se convierte así en la siguiente:

$$\frac{15}{\lambda} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\varepsilon}{D} = 2; \quad \frac{\varepsilon}{D} = \frac{2}{\frac{15}{\lambda} \cdot \frac{3}{2}} = \frac{4\lambda}{45}.$$

La longitud de onda, λ, del amarillo medio es igual, próximamente, á $\frac{1}{2000}$ de milímetro; por consiguiente,

$$\frac{\varepsilon}{D} = \frac{4}{90.000}; \quad \varepsilon = D \cdot \frac{1}{22.500}.$$

De donde se deduce que la diferencia entre las velocidades de los dos rayos circulares es menor que $\frac{1}{20.000}$ de una de dichas velocidades.

$$\text{Siendo } \frac{V}{G} = \frac{V}{D}\left(1 - \frac{\varepsilon}{D}\right); \quad \frac{\frac{V}{G}}{\frac{V}{D}} = 1 - \frac{\varepsilon}{D}$$

$\frac{V}{G} = n'$ es el índice de refracción del rayo levogiro;

$\frac{V}{D} = n''$ es el índice de refracción del rayo dextrogiro;

$$\frac{n'}{n''} = 1 - \frac{\varepsilon}{D};$$

y poniendo en lugar de $\frac{\varepsilon}{D}$ su valor deducido anteriormente,

$$\frac{n'}{n''} = 1 - \frac{1}{22.500} = \frac{22.499}{22.500} = 0,\ 9999 \ldots;$$

$$\frac{n''}{n'} = 1,\ 00001.$$

Es decir, que la relación entre los índices del rayo dextrogiro y levogiro es menor que el índice de refracción de los gases menos refringentes.

4.— COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL DE LA TEORÍA DE FRESNEL

62. Fresnel trató de probar que su teoría sobre la polarización rotatoria no era un simple juego de fórmulas, y que, realmente, el rayo polarizado incidente se descompone, al penetrar en el medio dotado de la polarización rotatoria, en dos rayos con vibraciones circulares de opuesto sentido y dotados de velocidades de propagación desiguales. De aquí se deduce que en un cristal de cuarzo tallado normalmente al eje óptico, si es dextrogiro, por ejemplo, la vibración circular dextrogira se propagará con más velocidad que la levogira, de modo que los dos rayos han de tener índices diferentes, según hemos visto antes, y deben necesariamente refractarse según direcciones ligeramente divergentes, cuando la cara de incidencia esté inclinada con respecto á su dirección. Para demostrar experimentalmente la exactitud de esta deducción, procedió Fresnel del modo siguiente:

Un rayo polarizado, *mn* (fig. 35), atraviesa un primer prisma de

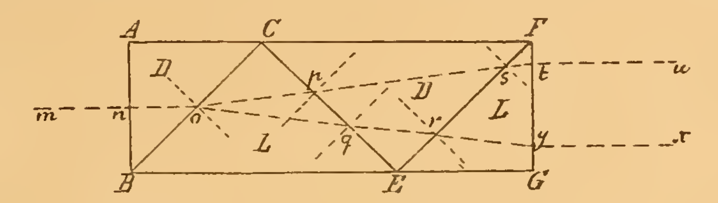


Figura 35.

cuarzo dextrogiro, *ABC*, en la dirección de su eje óptico *AC*, penetrando normalmente á la cara de incidencia *AB*. Al llegar á la cara inclinada *BC*, penetra en un segundo prisma de cuarzo levogiro, *BCE*, cuyo eje óptico es paralelo á *BE*, donde se divide en dos rayos de vibraciones circulares inversas, uno dextrogiro, *oq*, que por estar dotado de menor velocidad se aproximará más á la normal en el punto de incidencia *o* que el levogiro *op*. La divergencia iniciada entre los dos rayos se acentúa más al atravesar el prisma *CEF*, que es dextrogiro, con su eje óptico paralelo á *CF*, y cuya cara de incidencia, *CE*, tiene inclinación contraria á la de *CB;* el rayo levogiro *ps* se aproxima más á la normal que el dextrogiro *qr*, y el ángulo que forman aumenta de valor. Por último, en el prisma levogiro *EFG*, cuyo eje óptico es paralelo á *EG*, ambos rayos se separan más

todavía y salen por la cara de emergencia *FG*, paralelos entre sí y á la dirección del rayo incidente, pues las caras *AB*, *FG* son también paralelas, y á bastante distancia para que sea perceptible la doble refracción. Se ven, en efecto, separadas y distintas dos imágenes del foco luminoso de donde ha emanado el rayo incidente *mn*.

Se demuestra que esos dos rayos tienen vibraciones circulares inversas, recibiéndolas sucesivamente sobre un analizador circular, cruzado con respecto al polarizador. El rayo de signo contrario al del analizador será absorbido por éste, que no dejará pasar sino el de igual signo (52) y (53).

Así se ha probado, por modo ingenioso y convincente, que la hipótesis de Fresnel está completamente de acuerdo con los fenómenos.

III. — Generalización del fenómeno de la polarización rotatoria.

63. Poco tiempo después del descubrimiento de la polarización rotatoria en el cuarzo, se averiguó que esa propiedad no es exclusiva de ese mineral, sino que también la poseen otras muchas sustancias inorgánicas y orgánicas, en estado cristalino ó amorfo, cuyo número ha crecido extraordinariamente por las investigaciones modernas.

A todas las sustancias dotadas de poder rotatorio se designa con el nombre de *activas*, y á las que carecen de él, con el de *inactivas*. Según el sentido en que se verifica el giro del plano de polarización, las sustancias activas son

dextrogiras ó *positivas*; y para indicar esa circunstancia se emplean los signos *d* ó +; ó bien

levogiras ó *negativas*, distinguiéndose con los signos *l* ó — .

Si una sustancia activa dextrogira (*d*) se somete á transformaciones químicas, las que de ella se deriven pueden ser, á su vez, dextrogiras ó levogiras; pero su signo se hará preceder de la *d*, que indica el sentido de la rotación en el cuerpo primitivo. Así el signo *d*(+) indica que la sustancia es dextrogira ó positiva y procede de otra igualmente dextrogira. El signo *l* (+) caracteriza á un cuerpo dextrogiro, derivado de otro levogiro, y así sucesivamente.

Muchas sustancias se presentan bajo formas isómeras, de propiedades rotatorias diferentes, á saber:

1.° Formas activas, compuestas de dos isómeros de poder rotatorio contrario, que se denominan *antípodas ópticos*.

2.° Formas inactivas, constituídas por mezclas, á partes iguales, ó combinaciones químicas de los antípodas ópticos, y que pueden

desdoblarse en ellos por diversos medios. Para esas sustancias, que se llaman *racémicas*, los signos son: *r*, si los antípodas forman una combinación química, y *dl* ó $(d + l)$, si constituyen una mezcla.

3.° Formas inactivas que no pueden desdoblarse en los antípodas ópticos, designadas por la letra *i*.

Todos los cuerpos dotados de poder rotatorio se dividen en tres grandes grupos:

1.° Los que sólo desvían el plano primitivo de polarización cuando están cristalizados, desapareciendo el fenómeno rotatorio cuando pasan al estado amorfo, ya sea por fusión ó disolución.

2.° Cuerpos que poseen poder rotatorio, lo mismo en el estado cristalino que en el amorfo (fundidos ó disueltos).

3.° Sustancias orgánicas que no son activas sino en estado amorfo.

La circunstancia de que las sustancias pertenecientes al primero de los grupos anteriores muestren propiedades rotatorias sólo en estado cristalino, y desaparezcan aquéllas así que se disuelven ó se funden, induce á creer que la causa del poder rotatorio reside exclusivamente en la estructura cristalina, ó sea en la disposición especial de los grupos de moléculas químicas que se denominan *moléculas cristalinas*.

Por la fusión ó la disolución de esas sustancias se destruye esa estructura especial y desaparece la actividad óptica. De modo que aquí el fenómeno es puramente de orden físico.

Los cuerpos activos pertenecientes al segundo y tercer grupo ofrecen, por el contrario, fenómenos rotatorios en estado líquido; pero es sabido que en ese estado la partícula movible más pequeña del cuerpo no está constituida por una molécula química, sino por un grupo de éstas. También hay fundamento para creer que, por lo menos en las disoluciones concentradas de un cuerpo sólido, éste no se divide completamente hasta llegar á sus moléculas químicas, sino que quedan, como últimos elementos, agrupaciones de moléculas. Si en estas condiciones se observan fenómenos rotatorios, es presumible que su causa es análoga á la que obra en los cristales, ó sea una estructura especial de estos grupos de moléculas químicas, y el fenómeno no sale tampoco de los dominios de la física. Si se volatiliza un cuerpo sólido ó líquido activo, y en los vapores se comprueban fenómenos de polarización rotatoria, como en ellas hay separación completa de las moléculas, la actividad óptica residirá evidentemente en la molécula química, y será preciso artribuirla á su estructura especial ó á la disposición particular de los átomos. El fenómeno entra de lleno,

por consiguiente, en los dominios de la química (64). Ya obedezca el fenómeno de la polarización rotatoria á la estructura especial de los grupos de moléculas cristalinas ó químicas, ó á la de la molécula química, la experiencia enseña que la magnitud del ángulo de rotación de una sustancia depende del número de grupos moleculares ó de moléculas que atraviesan los rayos de luz polarizada, cuyo número es proporcional al espesor de la sustancia activa que se examina y al grado de condensación de la materia, ó á la densidad. Así, designando por α, α' los ángulos de rotación de una sustancia para los espesores e, e' y la misma densidad, se podrá establecer la siguiente proporción:

$$\alpha : \alpha' :: e : e'; \quad \alpha' = \frac{\alpha \, e'}{e}.$$

Adoptando el espesor e como unidad,

$$\alpha' = \alpha e'; \quad \alpha = \frac{\alpha'}{e'}; \qquad (37)$$

lo que equivale á decir que el ángulo de rotación de una sustancia es igual al producto de la rotación bajo el espesor 1, por el espesor.

El ángulo de rotación bajo el espesor 1 es la medida del poder rotatorio de una sustaucia dotada de una densidad determinada d. Como unidad de espesor se adopta el milímetro para las sustancias activas sólidas y el decímetro para las líquidas.

64. La rotación que produce una sustancia reducida á la densidad 1, y bajo la unidad de espesor, se denomina *rotación específiea* de la sustancia, y puede determinarse del modo siguiente:

Designando, como antes, por α la rotación correspondiente á la unidad de espesor de una sustancia cuya densidad es d, y por $[\alpha]$ su rotación especifica, podremos establecer la siguiente proporción:

$$\alpha : d :: [\alpha] : 1; \quad [\alpha] = \frac{\alpha}{d};$$

sustituyendo en lugar de α su valor de la fórmula (37):

$$[\alpha] = \frac{\alpha'}{e' \, . \, d} \, ... \qquad (38)$$

Por consiguiente, para obtener la rotación específica de una sustancia activa, es preciso medir su ángulo de rotación, bajo un espesor cualquiera e', y dividir dicho ángulo por el producto de dicho espesor (expresado en milímetros, si el cuerpo es sólido, y en decímetros, si es líquido), por la densidad. Cuando la sustancia activa es líquida, hay que introducirla en un tubo para medir el ángulo de rotación, y en ese caso, la longitud l del tubo es el espesor e'. Así la fórmula general de la rotación específica, para un líquido activo, será:

$$[\alpha] = \frac{\alpha'}{l \cdot d}. \qquad (39)$$

En la anterior fórmula, d es el peso específico de la sustancia activa, naturalmente líquida; pero cuando se trata de la disolución de un cuerpo sólido activo en un líquido inactivo, hay que calcular la densidad que corresponde á aquel cuerpo en la disolución. Para ello designemos por c el peso de sustancia activa contenida en 100 centímetros cúbicos de la disolución, cuyo volumen ocupa por completo; la densidad de la sustancia activa será $\frac{c}{100}$; sustituyendo este valor de d en la fórmula (39),

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha'}{l \cdot c}. \qquad (40)$$

A la cantidad c llamaremos *concentración de la disolución.*

Si δ es el peso específico de la disolución, el volumen que ocuparán 100 gramos de ella será $\frac{100}{\delta}$; llamando p al peso de sustancia activa que hay en 100 gramos de la disolución, la concentración c se deducirá por medio de la siguiente proporción:

$$p : \frac{100}{\delta} :: c : 100; \quad c = \frac{100\,p}{\frac{100}{\delta}} = p\,\delta.$$

Sustituyendo este valor de c en la fórmula (40), resultará:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha'}{l \cdot p \cdot \delta}; \qquad (41)$$

cuya fórmula proporciona el valor de la rotación específica de una sustancia activa, disuelta en un líquido inactivo, en función del ángulo de rotación medido, de la longitud del tubo, del peso específico de la disolución δ y de la cantidad p, la cual se denomina *tanto por ciento de sustancia activa de la disolución.*

La cantidad, en peso, de disolvente que hay en 100 gramos de la disolución, se designa con la letra q, siendo evidentemente:

$$q = 100 - p; \quad p = 100 - q.$$

Como demuestra la experiencia, la magnitud del ángulo de rotación de un líquido activo es, como en el cuarzo y en las demás sustancias cristalinas dotadas de poder rotatorio, función de la longitud de onda de la luz empleada. Por lo regular se emplea en las observaciones polarimétricas la luz del sodio, correspondiente á la raya D de Fraunhofer; pero también pueden emplearse otras luces monocromáticas, que deben designarse por la letra de la raya correspondiente del espectro.

La temperatura ejerce también influencia sobre el ángulo de rotación, pequeña en algunas sustancias, pero de bastante importancia en otras.

Ambos datos, clase de luz empleada y temperatura, deben consignarse al expresar la rotación específica de una sustancia. Si se trata de una disolución, ha de indicarse también la naturaleza del disolvente, la concentración c, ó el tanto por ciento de sustancia p, y el peso específico del líquido δ, referido al del agua á 4°, é indicando la temperatura á que se ha hecho su determinación.

El ejemplo siguiente indica la forma en que se consignan estos diversos datos.

Sustancia activa.	Disolvente.	Concentración ó tanto por ciento.	Rotación específica.
Alcanfor de las laurineas......	Alcohol de 98 %	$c = 25{,}3$	$[\alpha]_D^{20^\circ} = +44^\circ, 90$
	Acido acético..	$p = 39{,}72,\ \delta_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{,}0113;$	$[\alpha]_D^{20^\circ} = +47^\circ, 18$

Los signos que acompañan al de la rotación específica expresan que su determinación se ha efectuado á la temperatura de 20°, y con luz monocromática correspondiente á la raya D de Fraunhofer.

65. Según hemos dicho anteriormente, la rotación especifica de una sustancia es el ángulo de rotación producido por la unidad de espesor del cuerpo activo, reducido á la densidad 1. En ese estado, cada centímetro cúbico pesará 1 gramo. Si ahora consideramos que cada centímetro cúbico de la sustancia contiene una molécula-gramo, llamando M al peso molecular de dicha sustancia, su densidad será M, y la rotación $M[\alpha]$ que producirá bajo la unidad de espesor, se deducirá de la rotación específica, en virtud de la proporcionalidad entre las rotaciones y las densidades (65), del modo siguiente:

$$[\alpha] : M[\alpha] :: 1 : M; \quad M[\alpha] = M \times [\alpha].$$

A esta última cantidad se denomina *poder rotatorio molecular.*

Para evitar el empleo de números muy grandes, se acostumbra á dividir por 100 el valor del poder rotatorio molecular, designando por $[M]$ el cociente. Así

$$[M] = \frac{M[\alpha]}{100}.$$

Si se trata de un liquido activo, para el cual la unidad de espesor es el decimetro, siendo $M[\alpha]$ el ángulo de rotación para la unidad de espesor del liquido que contiene una molécula-gramo en cada centímetro cúbico, $[M]$ será la rotación producida por el mismo liquido, bajo un espesor de $\frac{1 \text{ decímetro}}{100} = 1$ milímetro.

66. Hay algunas sustancias activas cuya rotación específica, deducida de observaciones sobre disoluciones de ellas de diferente concentración, permanece constante, ó á lo sumo experimenta muy pequeñas variaciones. Pero en la mayor parte de aquéllas sucede que el valor de la rotación especifica varía en disoluciones más ó menos concentradas, y aun algunas veces llega hasta á cambiar de signo. En estos casos, el disolvente debe producir alguna alteración en la estructura molecular de la sustancia activa.

Si se han deducido los valores de $[\alpha]$ para un cierto número de disoluciones de diferente composición, pueden establecerse las siguientes fórmulas empiricas para hallar el valor de la rotación especifica en función de p (tanto por 100 de sustancia activa), ó de q (tanto por 100 de disolvente):

$$[\alpha] = A + Bq; \qquad (42)$$

$$[\alpha] = a + b\,p; \qquad (43)$$

ó bien estas otras:

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2; \qquad (44)$$

$$[\alpha] = a + bp + cp^2. \qquad (45)$$

Las constantes A, B, C, y a, b, c, han de determinarse por una serie de observaciones polarimétricas.

En las ecuaciones (42) y (44), si $q = 0$, $[\alpha] = A$; de modo que en este caso A representa la rotación específica cuando la sustancia activa se encuentra sola, y B, C son las variaciones de dicha rotación, por cada unidad de q ó de tanto por ciento de disolvente. Si se hace $q = 100$, resultará la rotación especifica de una disolución infinitamente diluída.

En las ecuaciones (43) y (45) la constante a es la rotación específica cuando $p = o$; y resulta la de la sustancia pura, si se hace $p = 100$.

Las relaciones que existen entre los coeficientes A, a; B, b, de las ecuaciones (42) y (43), pueden deducirse del modo siguiente:

$$A + Bq = a + bp;$$

y como $q = 100 - p$,

$$(A + 100\,B) - Bp = a + bp;$$

de donde

$$a = A + 100\,B$$

$$b = -B.$$

Siendo $p = 100 - q$, la igualdad anterior puede también escribirse así:

$$A + Bq = (a + 100\,b) - bq;$$

$$A = a + 100\,b$$

$$B = -b.$$

De las fórmulas (44) y (45) se deduce, en forma análoga:

$$A + Bq + Cq^2 = a + bp + cp^2;$$

haciendo $q = 100 - p$,

$$(A + 100 \,.\, B + C \,.\, 100^2) - (B + 200 \,.\, C)\, p + Cp^2 = a + bp + cp^2;$$

$$a = A + 100 \,.\, B + 10.000 \,.\, C;$$

$$b = - B - 200 \,.\, C;$$

$$c = C.$$

De igual modo se halla:

$$A = a + 100 \,.\, b + 10.000 \,.\, c;$$

$$B = - b - 200 \,.\, c;$$

$$C = c.$$

IV.—Estudio de los diferentes grupos de sustancias activas.

PRIMER GRUPO DE SUSTANCIAS ACTIVAS

67. Comprende, según se ha manifestado anteriormente, todas las sustancias dotadas de poder rotatorio únicamente cuando están cristalizadas, desapareciendo ese fenómeno óptico cuando pasan al estado amorfo, ya sea por fusión ó por disolución.

Los cristales que presentan la polarización rotatoria son todos monorrefringentes ó birrefringentes uniáxicos, perteneciendo, por consiguiente, á los sistemas cristalinos regular, tetragonal y exagonal. Los que corresponden al primero de esos sistemas, muestran el fenómeno de la polarización rotatoria con igual intensidad en todas las direcciones. En los sistemas tetragonal y exagonal, no se observa el fenómeno sino en la dirección del eje óptico, por lo que es preciso tallar las placas cristalinas, para su estudio, en dirección normal á dicho eje óptico. En los cristales biáxicos de los sistemas rómbico, monoclínico y triclínico no se ha podido descubrir, hasta ahora, la polarización rotatoria.

Las sustancias cuyos cristales están dotados de poder rotatorio son, hasta ahora, las siguientes:

Sistema regular.

Clorato de sodio..................................	$NaClO^3$.
Bromato de sodio..................................	$NaBrO^3$.
Sulfoantimoniato de sodio..........................	$Na^3SbS^4 + 9aq$.
Acetato de uranio y sodio..........................	$Na\,UO^2(C^2H^3O^2)^3$.

Sistema tetragonal.

Sulfato de etileno diamina........................	$(N^2 H^4 C^2 H^4) H^2 SO^4$.
Carbonato de guanidina........................	$(CH^5 N^3) H^2 CO^3$.
Ftaleina del diacetilfenol........................	$C^{20} H^{12} (C^2 H^3 O^2)^2 O^4$.
Trisulfuro de sulfobenzol........................	$(C^6 H^5 SO^2 S)^2 S$.
Trisulfuro de sulfotoluol........................	$(C^7 H^7 SO^2 S)^2 S$.

Sistema exagonal.

Sulfato de potasio y litio........................	$KLiSO^4$.
Sulfato de amonio y litio........................	$(NH^4) LiSO^4$.
Sulfato de rubidio y litio........................	$RbLiSO^4$.
Sulfato de potasio y cromato de litio........................	$K^2 SO^4 + Li^2 CrO^4$.
Cuarzo........................	SiO^2.
Cinabrio........................	HgS.
Hiposulfato de potasio........................	$K^2 S^2 O^6$.
Hiposulfato de rubidio........................	$Rb^2 S^2 O^6$.
Hiposulfato de calcio........................	$CaS^2 O^6 + 4aq$.
Hiposulfato de estroncio........................	$SrS^2 O^6 + 4aq$.
Hiposulfato de plomo........................	$PbS^2 O^6 + 4aq$.
Bencilo........................	$C^6 H^5 . CO . CO . C^6 H^5$.
Per-iodato de sodio........................	$NaJO^4 + 3aq$.

Todos los cristales enumerados presentan individuos dextrogiros y levogiros, cuya influencia sobre el valor del giro del plano de polarización es la misma, á igual espesor de sustancia.

La intensidad del poder rotatorio de los diversos cristales activos es, á igualdad de espesor de las placas, muy diferente. En el siguiente cuadro se consignan los valores del ángulo de rotación, hasta ahora obtenidos, para láminas cristalinas de 1 milímetro de espesor y radiaciones de diferentes longitudes de onda. Estas últimas, expresadas en millonésimas de milímetro ($\mu\mu$), corresponden á las rayas de Fraunhofer *C, D, E, F, G,* al amarillo medio, *j*, ó bien á las rayas del litio, sodio y talio. Las sustancias están ordenadas según el valor de su rotación para la raya *D*.

Colores	Rojo.		Amarillo.		Verde.		Azul.	Índigo
Longitudes de onda, $\mu\mu$	670,8	656,2	589,2	556,0	535,1	526,9	486,1	430,7
Rayas	*Li*	*C*	*D = Na*	*j*	*Tl*	*E*	*F*	*G*
Acetato de uranio y sodio	....	....	1°, 48	1°, 8	....	....	....	....
Sulfato de potasio y cromato de litio	....	....	1°, 93	....	....	....	....	....
Sulfoantimoniato de sodio	....	....	....	2°, 67	....	....	....	....
Bromato de sodio	....	....	2°, 17	2°, 80	....	....	....	....
Clorato de sodio	....	2°, 51	3°, 11	3°, 54	....	3°, 95	4°, 64	5°, 95
Sulfato de potasio y litio	....	....	3°, 44	....	....	....	....	....
Hiposulfato de plomo	....	4°, 09	5°, 53	6°, 34	....	7°, 25	8°, 88	....
Hiposulfato de potasio	....	6°, 18	8°, 39	....	....	10°, 51	12°, 33	....
Carbonato de guanidina	12°, 58	....	14°, 58	....	17°, 07	....	....	....
Sulfato de etileno diamina	....	....	15°, 50	....	....	....	....	....
Ftaleina del diacetilfenol	17°, 10	....	19°, 70	....	23°, 80	....	....	....
Cuarzo	16°, 43	17°, 31	21°, 718	24°, 50	26°, 66	27°, 51	32°, 76	42°, 58
Per-iodato de sodio	....	19°, 10	23°, 30	....	....	28°, 50	31°, 20	47°, 10
Bencilo	....	....	24°, 84	....	....	....	....	....
Cinabrio	270°	300°	....	....	....	....	....	....

Los cristales constituidos por mezclas isomorfas de sustancias activas muestran un poder rotatorio que es, próximamente, proporcional al tanto por ciento y al poder rotatorio de las dos componentes. La demostración de esta ley la proporcionó Bodländer (*) con el estudio de diversos cristales constituídos por mezclas de hiposulfato de plomo y de hiposulfato de estroncio.

68. Siendo la causa del poder rotatorio en los cuerpos del grupo que estudiamos actualmente, la disposición de las moléculas cristalinas, Landolt (**) trató de averiguar si esa agrupación especial ó estructura cristalina podía destruirse por la fina pulverización de los cristales activos, siendo objeto de sus experiencias el clorato de sodio, que por cristalizar en el sistema regular, ofrcce en todas direcciones y con la misma intensidad el fenómeno de la polarización rotatoria.

Las placas talladas en cristales de clorato de sodio producen, para el espesor de 1 milímetro, una rotación de $\pm 3^\circ, 54$ en la dirección de vibración de los rayos correspondientes al amarillo medio, ó sea

$$\alpha_j = \pm 3^\circ, 54.$$

Siendo la densidad de la sustancia, $d = 2{,}488$, la rotación específica tendrá el siguiente valor (65):

$$[\alpha]_j = \frac{\alpha}{d} = \pm \frac{3^\circ, 54}{2{,}487} = \pm 1^\circ, 42.$$

Si se pulverizan unos cristales de clorato de sodio, lo más finamente posible, y se vierte el polvo en una mezcla de alcohol absoluto y sulfuro de carbono, cuya composición se varía hasta que el líquido aparezca transparente, lo que sucede cuando su índice de refracción es igual al del clorato de sodio que está en suspensión, compruébase que la mezcla del líquido y del polvo cristalino, introducida en un tubo de 1 á 1,5 decímetros de longitud, muestra la polarización positiva ó negativa de los primitivos cristales. Para que el polvo se distribuya uniformemente en el líquido, es preciso imprimir al tubo un movimiento de rotación alrededor de su eje, mien-

(*) Bodländer: *Inaug. Diss.* — Breslau, 1882.
(**) Landolt: *Sitzungsber. d. Berl. Akad;* 1896.

tras dura la observación polarimétrica. Se ha obtenido así la rotación específica del polvo, aplicando la fórmula (40), que es la que se emplea para las sustancias activas en disolución:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha'}{l\,.\,c};$$

en la cual c es el peso del polvo contenido en 100 centímetros cúbicos del líquido.

En las experiencias de Landolt, el diámetro de las partículas pulverulentas era, por término medio, de 4 μ á 12 μ, ó bien solamente de 3 μ á 7 μ, y la rotación específica que resultó, adoptando por unidad de espesor el milímetro, fué:

$$[\alpha]_j = \pm 1^\circ{,}36 \text{ á } \pm 1^\circ{,}49 = \pm 1^\circ{,}41,$$

como promedio.

Puesto que este valor concuerda casi exactamente con el obtenido en cristales no fragmentados, se deduce que en la pulverización no ha sufrido cambio ninguno la estructura cristalina, y que ésta permanece la misma en los granos de polvo. Claro es que por medio de estas experiencias no es posible resolver la cuestión de cuáles han de ser las dimensiones mínimas de estos elementos cristalinos, para que muestren todavía la polarización rotatoria y el número de moléculas químicas de que han de componerse.

La actividad óptica del clorato de sodio desaparece, por el contrario, cuando está disuelto en agua, aun cuando la disolución esté sobresaturada. Si se hace precipitar la sal por medio del alcohol, ya fueran los cristales disueltos dextrogiros ó levogiros, el precipitado cristalino, observado por el método de Landolt, se presenta ó inactivo ó activo; pero en este segundo caso la rotación específica es siempre menor que la normal ($\pm 1^\circ{,}41$), y, por consiguiente, hay lugar á pensar que el precipitado es una mezcla de partículas cristalinas dextrogiras y levogiras. El predominio de las unas sobre las otras depende del sentido de la rotación en los primeros cristalitos que se forman. Prueba de ello es la circunstancia de que, si en dos porciones de la misma disolución saturada se echan, en la primera, cristales dextrogiros de clorato de sodio, y en la segunda, levogiros, el precipitado de aquélla será dextrogiro, y el de ésta, levogiro.

Relación entre el poder rotatorio y la forma de los cristales.

69. *Principios de la simetría cristalina.*—Se dice que un poliedro cristalino tiene *centro de simetría,* cuando existe en su interior un punto que divide en dos partes iguales todas las rectas trazadas por él y limitadas por el poliedro. Éste se halla entonces constituído por pares de caras paralelas, igualmente distantes del centro, y que pueden superponerse exactamente, y por pares de aristas paralelas é iguales. Las caras y aristas paralelas é iguales se llaman *correspondientes,* y se designan con el mismo nombre los ángulos diedros formados por caras correspondientes, y los ángulos sólidos constituídos de igual modo.

Recíprocamente, si las caras de un poliedro son dos á dos paralelas é iguales, y lo mismo las aristas, el poliedro posee un centro de simetría, del cual distan igualmente las caras y aristas paralelas.

Dos ángulos diedros correspondientes de un poliedro *centrado-simétrico* (que posee un centro de simetría), son iguales y del mismo sentido; las caras correspondientes son polígonos congruentes y de igual sentido para un observador que se coloque en la parte exterior ó interior del plano de cada cara; dos ángulos sólidos correspondientes son también iguales y del mismo sentido.

Se construye el centro de simetría hallando la intersección de tres planos, cada uno de los cuales es paralelo á un par de caras correspondientes y está situado á igual distancia de ellas, ó bien trazando tres rectas que sean paralelas á tres pares de aristas correspondientes, é igualmente distantes de ellas.

Para un poliedro centrado simétrico cristalino, el centro de simetría es, al mismo tiempo, centro de figura; pero este último no es siempre centro de simetría. Por ejemplo: los cristales hemiédricos de caras inclinadas, llamados *antimorfos,* tienen un centro geométrico, pero no de simetría.

Eje de simetría de un poliedro cristalino es aquella recta alrededor de la cual puede imprimírsele un giro cuyo valor angular sea una parte alícuota de la circunferencia entera, de modo que todos sus vértices coincidan con los del poliedro en su primitiva posición. Si $\frac{2\pi}{n}$ es el mínimo valor angular de ese giro, el eje se llama de grado n. En los poliedros cristalinos, n no puede tener otros valores que 2, 3, 4 y 6, y los ejes de simetría correspondientes se denominan, respectivamente, *binarios, ternarios, cuaternarios* y *senarios.*

Dos ejes de simetría del mismo grado se llaman *iguales* cuando la distribución de las caras y de las aristas del poliedro alrededor de ellos es la misma en ambos. Si A y B son dos puntos de un mismo eje de simetría, y la distribución de las caras y aristas del poliedro alrededor de dicho eje es la misma, ya sea que se recorra éste en la dirección de A á B ó en la de B á A, estas dos direcciones son *iguales*. Si invirtiendo el eje AB, todos los vértices del poliedro coinciden con los puntos que éstos ocupaban en su primitiva posición, el eje AB se denomina *bilateral*. En el caso contrario es *unilateral*.

Plano de simetría de un poliedro cristalino es aquél con respecto al cual están dispuestas de tal modo las caras, que una recta perpendicular á dicho plano y limitada por el poliedro queda dividida por él en dos partes iguales. Un plano de simetría divide á un poliedro en dos partes, que son la una, con respecto á la otra, lo que es un objeto con relación á su imagen formada en un espejo que coincidiera con el plano de simetría. La línea, intersección de n planos de simetría, es un eje de orden n. La normal á un plano de simetría, trazada desde el centro, es un eje de orden par; y recíprocamente, un plano que pase por el centro y sea perpendicular á un eje de orden par, es un plano de simetría del poliedro. De modo que el centro de simetría, un eje de orden par y un plano de simetría perpendicular á él, son tres elementos tan íntimamente ligados, que la existencia de dos de ellos supone siempre la del tercero.

La existencia de n ejes binarios situados en un mismo plano, supone la de un eje de orden n, perpendicular á ese plano.

70. *Grupos y sistemas cristalinos.*— Todas las formas cristalinas que poseen los mismos elementos de simetría constituyen los *grupos cristalinos*. Los grupos que tienen *el mismo sistema de ejes cristalográficos* se reunen para constituir *un sistema cristalino.*

GRUPOS CRISTALINOS

1.° — *Poliedros cristalinos con un eje senario de simetría.*

a) Eje senario bilateral. Perpendicularmente á él existen $3+3$ ejes binarios, que son bilaterales.

Si existe centro de simetría, los 7 planos perpendiculares á los ejes y que pasan por dicho centro, son planos de simetría. El perpendicular al eje senario es el *principal.*

b) Eje senario unilateral.

2.°—Poliedros cristalinos con uno ó varios ejes cuaternarios.

A) Poliedros con un eje cuaternario.

a) Eje cuaternario bilateral. Perpendicularmente á él existen 2 + 2 ejes binarios bilaterales. Si existe centro de simetría, los planos trazados desde él, normalmente á los 5 ejes, son de simetría. El principal es el perpendicular al eje cuaternario.

b) Eje cuaternario unilateral.

B) Poliedros con 3 ejes cuaternarios iguales, perpendiculares entre sí. Estos ejes son bilaterales y están acompañados de 4 ejes ternarios iguales, y de 6 binarios también iguales, todos bilaterales. Si existe centro de simetría, los planos que pasen por él y sean perpendiculares á los ejes de orden par, ó sea á los cuaternarios y binarios, constituirán 9 planos de simetría. De ellos, tres son principales.

3.° — Poliedros con uno ó varios ejes ternarios.

A) Con un eje ternario.

a) El eje ternario es bilateral, y perpendicularmente á él existen 3 ejes binarios. Si el poliedro es centrado-simétrico, los 3 planos perpendiculares á los ejes binarios son de simetría.

b) El eje ternario es unilateral.

B) Poliedros con 4 ejes ternarios iguales, dirigidos según las diagonales que unen los vértices opuestos de un cubo.

Este subgrupo es igual al 2.° *B.*

C) Poliedros con 4 ejes ternarios iguales, dirigidos según las líneas que unen el centro geométrico de un tetraedro con sus vértices. Los ejes son unilaterales y van acompañados de 3 ejes binarios iguales que unen los puntos medios de dos aristas opuestas del tetraedro. Cuando existe centro de simetría, los planos que pasen por él y sean perpendiculares á los ejes binarios, son de simetría. Si no existe centro de simetría, los 6 planos que, pasando por cada eje binario, bisecan el ángulo formado por los otros dos del mismo grado, pueden ser planos de simetría.

4.°—Poliedros con uno ó varios ejes binarios.

A) Con un solo eje binario.

Si existe centro de simetría, el plano que pase por él y sea normal al eje binario será de simetría.

B) Poliedros con 3 ejes binarios perpendiculares entre sí.

a) De los 3 ejes binarios 2 son iguales.

Los dos planos que pasen por el tercer eje binario y bisequen los ángulos formados por los 2 ejes iguales serán de simetría.

b) Los 3 ejes binarios son desiguales.

Si existe centro de simetría habrá 3 planos de simetría perpendiculares á los 3 ejes.

SISTEMAS CRISTALINOS

Los ejes, á los cuales se refiere la posición de las caras de las formas cristalinas, se llaman *ejes cristalográficos*, que se escogen de modo que den idea de la simetría del cristal. Hay seis sistemas de ejes cristalográficos, que corresponden á otros tantos sistemas cristalinos.

1.° Tres ejes iguales y perpendiculares entre sí. Corresponden al sistema regular, que comprende los siguientes grupos cristalinos, enumerados anteriormente:

2.°—*B*; 3.°—*C*.

2.° Tres ejes perpendiculares entre sí, dos iguales. Sistema tetragonal, del cual forman parte los grupos cristalinos siguientes:

2.°—*A*; 4.°—*A* y *B*.

3.° Cuatro ejes: uno desigual á los demás y perpendicular á su plano; los otros tres iguales y formando ángulos de 60°. Sistema exagonal. Comprende los siguientes grupos cristalinos:

1.°—*a*, *b*; 3.°—*A*.

4.° Tres ejes perpendiculares y desiguales. Sistema rómbico, en el cual se incluyen los grupos cristalinos:

4.°—*A*; 4.°—*B*—*b*.

5.° Tres ejes desiguales: uno perpendicular á los otros dos, los cuales son oblicuos. Sistema monoclínico, que no comprende más que el grupo cristalino:

4.°—*A*.

6.° Tres ejes desiguales y oblicuos. Sistema triclínico. No comprende ninguno de los anteriores grupos cristalinos.

71. *Formas simples. Hemiedría y tetartoedría.*—El conjunto de todas las caras cuya formación está determinada por la existencia de una cualquiera de ellas, á causa de la simetría propia del cristal, se llama *forma cristalina simple.* Depende de las circunstancias exteriores que reinen durante el acto de la cristalización, cuáles de las formas simples de un sistema cristalino sean las que hayan de producirse. Las diversas formas simples son completamente independientes en cuanto á su producción.

Existen sustancias en las cuales la independencia de producción de formas se extiende á las de las dos mitades de una forma simple, las cuales están, por consiguiente, en la misma relación que la que existe entre dos formas simples diferentes de un sistema cristalino. A ese fenómeno se denomina *hemiedría,* y aparece sujeto á ciertas reglas generales, respecto á la selección de las caras que han de constituir las dos mitades de la forma completa, la cual se designa con el nombre de *holoédrica.* Dichas reglas son las siguientes: Si se consideran situadas todas las caras de la forma holoédrica á igual distancia de un punto en el cual se cortan varios ejes de simetría, las que han de constituir la forma hemiédrica deben cortar á dichos ejes á iguales distancias á un lado y otro del centro ó punto de su intersección común. Los dos extremos de cada eje llevarán el mismo número de caras, que formarán entre sí y con el eje, ángulos iguales. Cuando los ejes de simetría sean iguales, serán cortados en sus extremidades, á iguales distancias del centro, por el mismo número de caras igualmente inclinadas entre sí y con respecto á los ejes.

Es evidente que la hemiedría no es posible en el sistema triclínico, porque en él cada forma simple consta sólo de dos caras paralelas; de modo que no se presentarán formas hemiédricas sino en los cinco primeros sistemas cristalinos (*). En todos los que poseen uno ó varios planos principales de simetría, como en los sistemas regular, tetragonal y exagonal, existen muchas clases de hemiedrías; pero demuestra la experiencia que un cuerpo que cristalice en formas hemiédricas, no solamente ofrece siempre formas de esta clase, con exclusión absoluta de las holoédricas, sino que aquéllas no pertene-

---

(*) Nos referimos á formas hemiédricas que conserven algún elemento de simetría.

cen más que á *una sola clase de hemiedría.* Cuando son posibles muchas clases de hemiedrías, pueden las formas de una clase subdividirse, á su vez, en dos mitades, según la ley, de *otra clase de hemiedria*, y asi se originan formas que constan sólo de la cuarta parte de caras de la holoédrica de que se derivan, en el caso de que se satisfagan las reglas antes consignadas para la hemiedría. Se llama ese fenómeno *tetartoedría*, siempre que las formas tetartoédricas que origina se presenten independientes unas de otras.

Concretándonos á los tres primeros sistemas, á los cuales corresponden las formas que se observan en las sustancias dotadas de poder rotatorio en estado cristalino, enumeramos á continuación las diversas formas que corresponden á sus hemiedrías y tetartoedrías.

1.º— Sistema regular.

A) *Hemiedría plagiédrica.*

1.	Icositetraedro pentagonal..	Derivado de la forma holoédrica exakisoctaedro.
2.	Icositetraedro.............	Derivado del icositetraedro.
3.	Triakisoctaedro...........	Idem del triakisoctaedro.
4.	Tetrakisexaedro...........	Idem del tetrakisexaedro.
5.	Dodecaedro rómbico.......	Idem del dodecaedro rómbico.
6.	Cubo......................	Idem del cubo.
7.	Octaedro..................	Idem del octaedro.

B) *Hemiedría pentagonal.*

1.	Diploedro............. ...	Derivado del exakisoctaedro.
2.	Icositetraedro.............	Idem del icositetraedro.
3.	Triakisoctaedro...........	Idem de la forma holoédrica triakisoctaedro.
4.	Dodecaedro pentagonal....	Idem de la íd. tetrakisexaedro.
5.	Idem rómbico.............	Idem de la íd. dodecaedro rómbico.
6.	Cubo......................	Idem de la íd. cubo.
7.	Octaedro..................	Idem de la íd. octaedro.

C) *Hemiedría tetraédrica.*

1.	Exakistetraedro...........	Derivado de la forma exakisoctaedro.
2.	Triakistetraedro...........	Idem de la íd. icositetraedro.
3.	Dodecaedro deltoide.......	Idem de la íd. triakisoctaedro.
4.	Tetrakisexaedro...........	Idem de la íd. tetrakisexaedro.
5.	Dodecaedro rómbico.......	Idem de la íd. dodecaedro rómbico.
6.	Cubo......................	Idem de la íd. cubo.
7.	Tetraedro.................	Idem de la íd. octaedro.

D) *Tetartoedria.*

1. Dodecaedro pentagonal tetraédrico...............	Derivado de la forma exakisoctaedro.
2. Triakistetraedro...........	Idem de la íd. icositetraedro.
3. Dodecaedro deltoide.......	Idem de la íd. triakisoctaedro.
4. Idem pentagonal..........	Idem de la íd. tetrakisexaedro.
5. Idem rómbico.............	Idem de la íd. dodecaedro rómbico.
6. Cubo......................	Idem de la íd. cubo.
7. Tetraedro.................	Idem de la íd. octaedro.

Las formas características de las anteriores hemiedrías y tetartoedría, ó sea aquéllas cuya presencia revela por sí sola la clase de hemiedria ó la tetartoedria á que corresponden, son las siguientes:

En la hemiedria plagiédrica: icositetraedro pentagonal.

Idem íd. pentagonal: diploedro.

Idem íd. tetraédrica: exakistetraedro.

Idem tetartoedría: dodecaedro pentagonal tetraédrico.

2.°—Sistema tetragonal.

A) *Hemiedria trapezoédrica.*

1. Trapezoedro tetragonal..............	Derivado de la forma holoédrica pirámide ditetragonal.
2. Pirámide tetragonal de primer orden.	Idem de la íd. pirámide tetragonal de primer orden.
3. Idem íd. de segundo orden...........	Idem de la íd. pirámide tetragonal de segundo orden.
4. Prisma ditetragonal.................	Idem de la íd. prisma ditetragonal.
5. Prisma tetragonal de primer orden...	Idem de la íd. prisma tetragonal de primer orden.
6. Idem íd. de segundo orden...........	Idem de la íd. prisma tetragonal de segundo orden.
7. Base................................	Idem de la íd. base.

B) *Hemiedría esfenoédrica.*

1. Escalenoedro tetragonal.............	Derivado de la forma pirámide ditetragonal.
2. Esfenoedro de primer orden..........	Idem de la íd. pirámide tetragonal de primer orden.
3. Pirámide tetragonal de segundo orden	Idem de la íd. pirámide tetragonal de segundo orden.

4. Prisma ditetragonal.................	Idem de la íd. prisma ditetragonal.
5. Idem tetragonal de primer orden.....	Idem de la íd. prisma tetragonal de primer orden.
6. Idem íd. de segundo orden...........	Idem de la íd. prisma tetragonal de segundo orden.
7. Base................................	Idem de la íd. base.

C) *Hemiedría piramidal.*

1. Pirámide tetragonal de tercer orden.	Derivado de la forma pirámide ditetragonal.
2. Idem íd. de primer orden............	Idem de la íd. pirámide tetragonal de primer orden.
3. Idem íd. de segundo orden...........	Idem de la íd. pirámide tetragonal de segundo orden.
4. Prisma tetragonal de tercer orden....	Idem de la íd. prisma ditetragonal.
5. Idem íd. de primer orden............	Idem de la íd. prisma tetragonal de primer orden.
6. Idem íd. de segundo orden...........	Idem de la íd. prisma tetragonal de segundo orden.
7. Base................................	Idem de la íd. base.

D) *Tetartoedría trapezoédrica.*

1. Plagiesfenoedro.....................	Derivado de la forma pirámide ditetragonal.
2. Esfenoedro de primer orden..........	Idem de la íd. pirámide tetragonal de primer orden.
3. Prisma tetragonal horizontal........	Idem de la íd. pirámide tetragonal de segundo orden.
4. Idem íd. de tercer orden.............	Idem de la íd. prisma ditetragonal.
5. Idem íd. de primer orden............	Idem de la íd. prisma tetragonal de primer orden.
6. Un par de caras paralelas............	Idem de la íd. prisma tetragonal de segundo orden.
7. Base................................	Idem de la íd. base.

E) *Tetartoedría esfenoédrica.*

1. Esfenoedro de tercer orden...........	Derivado de la forma pirámide ditetragonal.
2. Idem de primer orden................	Idem de la íd. pirámide tetragonal de primer orden.

3. Idem de segundo orden..............	Idem de la íd. pirámide tetragonal de segundo orden.
4. Prisma tetragonal de tercer orden....	Idem de la íd. prisma ditetragonal.
5. Idem íd. de primer orden........... ..	Idem de la íd. prisma tetragonal de primer orden.
6. Idem íd. de segundo orden...........	Idem de la íd. prisma tetragonal de segundo orden.
7. Base..........	Idem de la íd. base.

Las formas características en las diversas hemiedrías y tetartoedrías, son las siguientes:

Hemiedría trapezoédrica: trapezoedro tetragonal.

Idem esfenoédrica: escalenoedro tetragonal.

Idem piramidal: pirámide tetragonal de tercer orden.

Tetartoedría trapezoédrica: plagiesfenoedro, prisma tetragonal horizontal, un par de caras paralelas.

Idem esfenoédrica: esfenoedros de segundo y tercer orden.

3.º—Sistema exagonal.

A) *Hemiedría trapezoédrica.*

1. Trapezoedro exagonal...............	Derivado de la pirámide diexagonal.
2. Pirámide exagonal de primer orden..	Idem de la pirámide exagonal de primer orden.
3. Idem íd. de segundo orden...........	Idem de la pirámide exagonal de segundo orden.
4. Prisma diexagonal...................	Idem del prisma diexagonal.
5. Idem exagonal de primer orden......	Idem del prisma exagonal de primer orden.
6. Idem íd. de segundo orden...........	Idem del prisma exagonal de segundo orden.
7. Base................................	Idem de la base.

B) *Hemiedría romboédriea.*

1. Escalenoedro exagonal..............	Derivado de la pirámide diexagonal.
2. Romboedro de primer orden.........	Idem de la pirámide exagonal de primer orden.
3. Pirámide exagonal de segundo orden.	Idem de la pirámide exagonal de segundo orden.

4.	Prisma diexagonal.....	Idem del prisma diexagonal.
5.	Idem exagonal de primer orden......	Idem del prisma exagonal de primer orden.
6.	Idem íd. de segundo orden...........	Idem del prisma exagonal de segundo orden.
7.	Base..............................	Idem de la base.

C) *Hemiedria piramidal.*

1.	Pirámide exagonal de tercer orden...	Derivado de la pirámide diexagonal.
2.	Idem íd. de primer orden...........	Idem de la pirámide exagonal de primer orden.
3.	Idem íd. de segundo orden..........	Idem de la pirámide exagonal de segundo orden.
4.	Prisma exagonal de tercer orden.....	Idem del prisma diexagonal.
5.	Idem íd. de primer orden............	Idem del prisma exagonal de primer orden.
6.	Idem íd. de segundo orden..........	Idem del prisma exagonal de segundo orden.
7.	Base..............................	Idem de la base.

D) *Tetartoedria trapezoédrica.*

1.	Trapezoedro trigonal................	Derivado de la pirámide diexagonal.
2.	Romboedro de primer orden.........	Idem de la pirámide exagonal de primer orden.
3.	Pirámide trigonal...................	Idem de la pirámide exagonal de segundo orden.
4.	Prisma ditrigonal................ ...	Idem del prisma diexagonal.
5.	Idem exagonal de primer orden......	Idem del prisma exagonal de primer orden.
6.	Idem trigonal.......................	Idem del prisma exagonal de segundo orden.
7.	Base...............................	Idem de la base.

E) *Tetartoedria romboédrica.*

1.	Romboedro de tercer orden..........	Derivado de la pirámide diexagonal.

2. Romboedro de primer orden	Derivado de la pirámide exagonal de primer orden.
3. Idem de segundo orden	Idem de la pirámide exagonal de segundo orden.
4. Prisma exagonal de tercer orden.....	Idem del prisma diexagonal
5. Idem íd. de primer orden............	Idem del prisma exagonal de primer orden.
6. Idem íd. de segundo orden...........	Idem del prisma exagonal de segundo orden.
7. Base................................	Idem de la base.

Las formas características en las diversas hemiedrías y tetartoedrías, son las siguientes:

Hemiedría trapezoédrica: trapezoedro exagonal.

Idem romboédrica: escalanoedro exagonal.

Idem piramidal: pirámide exagonal de tercer orden.

Tetartoedría trapezoédrica: trapezoedro trigonal, pirámide trigonal, prisma ditrigonal, prisma trigonal.

Idem romboédrica: romboebro de tercer orden.

71. *Enantiomorfismo.* — Cada forma holoédrica posee planos de simetría que faltan á sus derivadas por hemiedría ó tetartoedría; por consiguiente, toda forma parcial será simétrica de su comple-

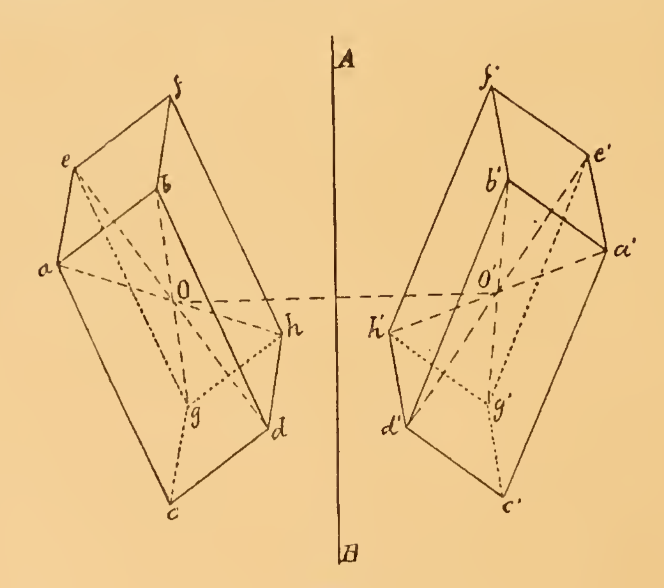


Figura. 36.

mentaria, con relación á uno de esos planos de simetría deficientes,

ó con otras palabras, la una será la imagen de la otra en un espejo. Pero si una forma hemiédrica ó tetartoédrica posee todavía un plano ó un centro de simetría, podrá superponerse exactamente á su complementaria, ó *conjugada*, de la cual no se diferenciará sino por su posición cristalográfica. En la figura 36, sea *abcdefgh* un paralelepípedo, dotado del centro de simetría *O*; las caras *abcd*, *efgh* serán iguales y paralelas, así como las demás opuestas. *AB* es el plano de simetría y *a'b'c'd'e'f'g'h'* el paralelepípedo conjugado del primero, dotado también del centro de simetría *O'*. La cara *abcd* es igual á la *a'b'c'd'*, y esta última lo será, por consiguiente, á la *efgh*. De modo, que si se imprime un giro de 180° al segundo paralelepípedo, alrededor de un eje paralelo á *AB*, y que pase por el centro *O'*, la cara *e'f'g'h'* vendrá delante. Desplazando convenientemente este segundo paralelepípedo se podrá hacer coincidir exactamente su cara *e'f'g'h'* con la *abcd* del primero, y entonces coincidirán exactamente todas las demás caras de los dos poliedros. La misma demostración puede aplicarse, cualquiera que sea la forma de aquéllos.

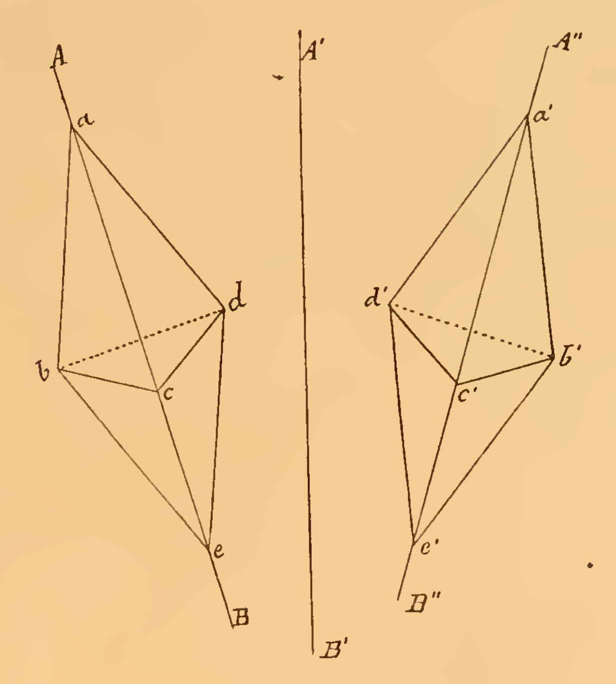


Figura. 37.

Supongamos ahora que el poliedro *abcde* tiene un plano de sime-

tría *AB* (fig. 37); estará dividido por él en dos mitades simétricas. Construyamos el poliedro conjugado *a'b'c'd'e'* con respecto al plano *A'B'*, el cual también tendrá el plano de simetría *A''B''*. Su mitad *a'd'c'e'* es simétrica de la *adce* del primero; pero ésta lo es, á su vez, de la *abce*, luego ésta será directamente igual á la mitad *a'd'c'e'*. De igual modo se demostraría que la mitad *acde* es directamente igual á la *a'c'b'e'*; luego el poliedro *a'b'c'd'* se puede superponer exactamente al *abcde*, mediante un giro igual al ángulo que forman los planos de simetría *AB* y *A'B'*, y el desplazamiento conveniente.

Queda así demostrado el teorema que antes se enunció, á saber: *que una forma hemiédrica que conserve el centro de simetría ó un plano de simetría se puede superponer exactamente á su conjugada.* Las formas conjugadas que no pueden superponerse por ningún giro ni desplazamiento, y que carecen, por consiguiente, de centro ó de planos de simetría, se denominan *enantiomorfas*. El concepto del enantiomorfismo supone la existencia de dos formas conjugadas; pero tratándose de una sola, diremos que es enantiomorfa, cuando construyendo su simétrica con respecto á un plano exterior, no pueden ambas superponerse. Algunos autores incurren, en sus trabajos sobre la asimetría molecular, en el error de afirmar que una forma no puede superponerse á su simétrica con respecto á un plano cuando carece de planos de simetría, pues se ha demostrado anteriormente que si posee un centro de simetría, pueden coincidir ambas exactamente.

72. De la forma exterior de un poliedro cristalino podemos pasar á su estructura interna y extender á ella el concepto del enantiomorfismo, formulando la siguiente definición. *Una estructura se llama enantiomorfa cuando construyendo su simétrica con respecto á un plano no pueden ambas superponerse.*

73. En los tres primeros sistemas cristalinos las formas hemiédricas y tetartoédricas, que son enantiomorfas, se enumeran á continuación.

Sistema regular.

Hemiedría plagiédrica..................	Icositetaedro pentagonal.
Tetartoedría............................	Dodecaedro pentagonal tetraédrico.

Sistema tetragonal.

Hemiedría trapezoédrica................	Trapezoedro tetragonal.
Tetartoedría trapezoédrica..............	Plagiesfenoedro.

Sistema exagonal.

Hemiedría trapezoédrica................	Trapezoedro exagonal.
Tetartoedría trapezoédrica..............	Trapezoedro trigonal.

Siendo posible la formación de los anteriores poliedros enantiomorfos en las hemiedrias y tetartoedrias correspondientes, designaremos á estas últimas también con el calificativo de *enantiomorfas*. La hemiedría y la tetartoedría se comprenden bajo el nombre común de *meriedría*.

74. *Formas de los cristales dotados de poder rotatorio.* — Entre las sustancias dotadas de poder rotatorio en estado cristalino, han podido estudiarse las formas cristalográficas en las que se enumeran á continuación:

Sistema regular.

1. *Clorato de sodio* ($NaClO^3$). — Los cristales de esta sustancia presentan las caras del cubo, dodecaedro rómbico, un dodecaedro pentagonal y un tetraedro. En unos cristales aparece uno de los dodecaedros pentagonales, y en otros el conjugado; el tetraedro es siempre el mismo, el negativo. Presentándose el dodecaedro pentagonal, parece que el clorato de sodio debería cristalizar en la hemiedría pentagonal; pero la presencia simultánea del tetraedro indicaría la existencia de la hemiedria tetraédrica.

Siendo imposible que una sustancia presente formas pertenecientes á diferentes hemiedrias, el clorato de sodio cristaliza en la *tetartoedría enantiomorfa* del sistema regular, pues en ella coexisten el dodecaedro pentagonal, derivado tetartoédricamente del tetrakisexaedro, y el tetraedro, derivado en igual forma del octaedro.

En los cristales que ofrecen el dodecaedro pentagonal positivo, sus caras están á la derecha de las del dodecaedro rómbico: dichos cristales son dextrogiros. En los levogiros las caras del dodecaedro pentagonal negativo se encuentran á la izquierda de las del dodecaedro rómbico (fig. 38). Si en ambas clases de cristales la combinación de formas fuera sólo del cubo, dodecaedro rómbico y dodecaedro pentagonal, podrían los cristales superponerse exactamente; pero la presencia del mismo tetraedro negativo hace que los dextrogiros y

levogiros sean *enantiomorfos*. Si se colocan las dos formas cristalinas enantiomorfas, de modo que una de las caras del tetraedro se halle en la parte superior á la izquierda, la arista del dodecaedro pentagonal denominada *exaédrica,* en la cara cúbica que se presenta de frente, será horizontal en los cristales dextrogiros y vertical en los levogiros. Ambas clases de cristales pueden formarse al mismo tiempo en una disolución de clorato de sodio. Si se escogen sólo cristales dextrogiros, por ejemplo, y vuelven á disolverse, de la disolución se obtendrán cristales de rotaciones contrarias.

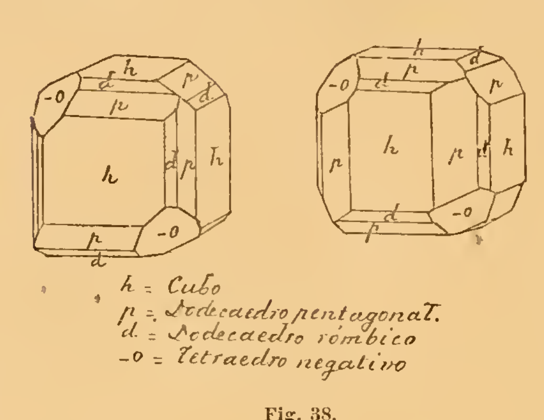


Fig. 38.

2. *Bromato de sodio* $(NaBrO^{3})$.— Sus cristales son combinaciones del cubo y dos tetraedros, y puesto que estas formas no son características de ninguna meriedría, no es posible decidir, por el simple estudio cristalográfico, si el bromato de sodio cristaliza en la hemiedría tetraédrica ó en la tetartoedría del sistema regular, pues ambas meriedrías ofrecen el cubo y el tetraedro.

3. *Sulfo-antimoniato de sodio* $(Na^{3}SbS^{4} + 9aq)$.— Según Soret, esta sustancia cristaliza en formas tetartoédricas, pero no especifica cuáles son.

4. *Acetato de uranio y sodio* $(NaUO^{2}(C^{2}H^{3}O^{2})^{3})$.—Formas que ofrecen sus cristales: el cubo y los dos tetraedros, ó bien el dodecaedro rómbico y un tetraedro. No puede decidirse por la presencia de esas formas á cuál meriedría del sistema regular pertenecen.

El cloruro de potasio y el de amonio y el cobre oxidulado cristalizan en la hemiedría plagiédrica enantiomorfa del sistema regular, pero no están dotados de poder rotatorio.

Sistema tetragonal.

1. *Sulfato de etileno diamina* $((N^{2}H^{4}C^{2}H^{4})H^{2}SO^{4})$.— Las formas cristalinas que ofrece esta sustancia son: la pirámide tetragonal de primer orden $2P$, y la base oP; ó bien la pirámide fundamental de primer orden P, las pirámides tetragonales de segundo orden

$P\infty$ y $2P\infty$, y la base OP. Esas combinaciones están representadas en las figuras 39 y 40. Ninguna de las formas mencionadas caracteriza una meriedría del sistema tetragonal, siendo imposible resolver, por el simple estudio cristalográfico, si el sulfato de etileno diamina cristaliza en una de las meriedrías enantiomorfas del sistema tetragonal.

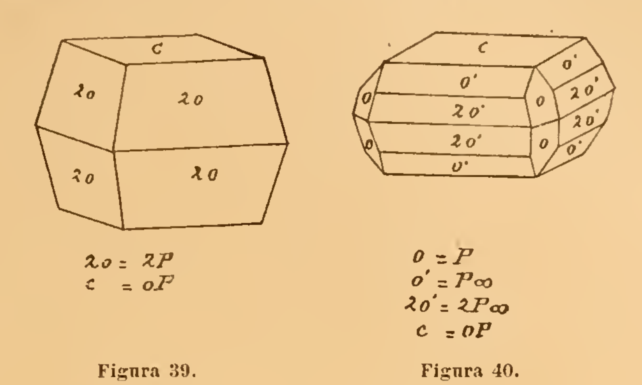


Figura 39. Figura 40.

2. *Carbonato de guanidina* $((CH^5N^3)H^2CO^3)$.— Las formas predominantes en sus cristales son: la pirámide tetragonal de primer orden P, el prisma tetragonal de segundo orden $\infty P\infty$ y la base oP; pero se presentan también unas facetas muy pequeñas, no medibles, de un trapezoedro tetragonal derecho, que demuestran que esta sustancia cristaliza en la hemiedría trapezoédrica enantiomorfa del sistema tetragonal. La mayor parte de los cristales son dextrogiros.

Sistema exagonal.

1. *Cuarzo* (SiO^2).— Las formas cristalinas más comunes en el cuarzo están representadas en las figuras 41 y 42, y son las siguientes: $m = \infty R$, prisma exagonal de primer orden; $r = +R$, romboedro primario positivo; $r' = -R$, romboedro primario negativo (esta última forma presenta sus caras menos desarrolladas que la anterior); $s = \dfrac{2P2}{4}$, pirámide trigonal. Como truncaduras de las aristas de in-

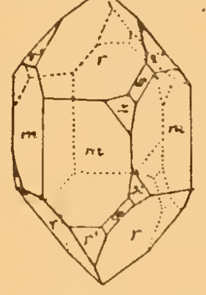


Figura 41.

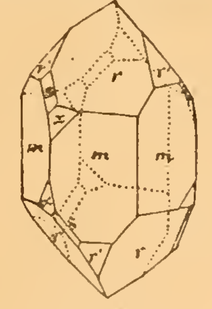
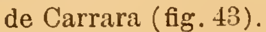


Figura 42.

tersección de las caras de *s* y *m* aparecen las de los trapezoedros trigonales, entre los cuales es el más frecuente el $x = \frac{6P\frac{6}{5}}{4}$. Se encuentran también, á veces, aunque con caras muy poco desarrolladas, los prismas trigonales $\frac{\infty P2}{4}$, como ligeras truncaduras de las aristas del prisma exagonal de primer orden que no llevan caras de trapezoedros. Estas formas se presentan en los cristales del cuarzo



de Carrara (fig. 43).

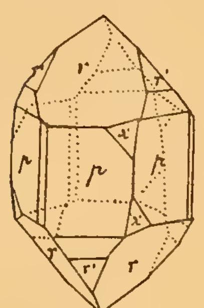


Figura 43.

En vista de los anteriores datos, se está plenamente autorizado para deducir que el cuarzo cristaliza en la tetartoedría trapezoédrica enantiomorfa del sistema exagonal.

Puesto que se ha escogido *r* como romboedro primario positivo, la cara *x* de la figura 41 corresponde al trapezoedro positivo derecho, $+\frac{6P\frac{6}{5}}{4}d$, y la de la figura 42 al trapezoedro positivo izquierdo, $+\frac{6P\frac{6}{5}}{4}i$. A veces se presentan otros trapezoedros positivos debajo de las caras *r*, mientras que son muy raros los negativos, cuyas caras están situadas debajo de las *r'*.

Las caras *s* de las pirámides trigonales están frecuentemente rayadas paralelamente á la arista de intersección con $r = +R$, y aparecen en aristas alternadas del prisma, pero en la parte superior é inferior de cada arista modificada.

Según indican ya las figuras 41 y 42, existen dos clases de cristales de cuarzo.

1.ª Los que presentan las caras de $+R$; $-R$; algunos otros romboedros; ∞R; la pirámide trigonal $\frac{2P2}{4}$ con sus caras siempre á la derecha de las de $+R$, y en su parte inferior; trapezoedros trigonales positivos, también á la derecha y debajo de $+R$; rara vez y subordinados, trapezoedros trigonales negativos, debajo de $-R$ y á su izquierda. A estos cristales se les denomina *derechos*.

2.ª A esta clase pertenecen los que son combinaciones de $+R$;

— R; otros romboedros; ∞R; la pirámide trigonal $\frac{2P2}{4}$ á la izquierda y debajo de $+R$; trapezoedros trigonales positivos debajo de $+R$ y solamente á su izquierda; rara vez trapezoedros negativos debajo de — R, pero á su derecha. Estos cristales se llaman *izquierdos*.

Los de la primera clase son siempre dextrogiros, y los de la segunda, que ofrecen las formas enantiomorfas conjugadas, levogiros.

No se encuentra ningún cristal *sencillo* de cuarzo que ofrezca á la vez formas características de las dos clases antes mencionadas, por ejemplo, un trapezoedro trigonal positivo derecho y otro positivo izquierdo, ó las dos pirámides trigonales.

La ley de la relación entre la forma cristalina y el signo del poder rotatorio en el cuarzo, puede expresarse en la forma siguiente, adoptando como positivo el romboedro cuyas caras son más brillantes y tienen mayor desarrollo:

1.° Los cristales dextrogiros presentan las caras de la pirámide trigonal $\frac{2P2}{4}$ á la derecha de las de $+R$, así como los de los trapezoedros trigonales positivos derechos y negativos izquierdos.

2.° Los cristales levogiros tienen las caras de $\frac{2P2}{4}$ á la izquierda de las de $+R$, así como las de los trapezoedros trigonales positivos izquierdos y negativos derechos.

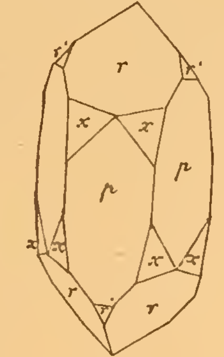


Figura 44.

Hay que advertir que para determinar esas posiciones, los cristales se han de colocar con las aristas del prisma verticales, considerando sólo el apuntamiento piramidal de la parte superior de dichos cristales.

Se suelen encontrar con frecuencia cristales de cuarzo que están formados por compenetración de un cristal dextrogiro y otro levogiro, los cuales fueron estudiados primeramente por G. Rose. Ambos cristales tienen sus ejes paralelos, y, por consiguiente, también lo son las caras de los dos romboedros y del prisma exagonal. El dextrogiro (fig. 44) lleva las caras del trapezoedro positivo derecho, $+\frac{6P\frac{6}{5}}{4}d$, y el levogiro, las del positivo izquierdo, $+\frac{6P\frac{6}{5}}{4}i$.

También puede haber penetraciones de dos cristales del mismo

signo rotatorio, siendo en el uno las caras del romboedro $+R$ paralelas á las del $-R$ del otro y viceversa. Entonces aparecen las caras de la pirámide trigonal y de los trapezoedros trigonales en dos aristas contiguas del prisma. En las figuras 45-I y 45-II se representan

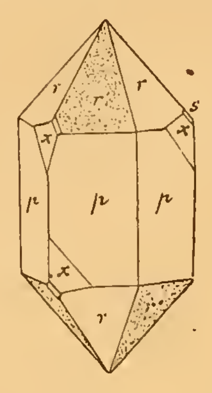


Figura 45-I.

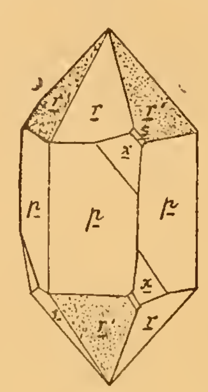


Figura 45-II.

dos cristales dextrogiros de cuarzo, en los cuales son paralelas las caras $r = -R$ del I á las $r = +R$ del II. Conservando ese paralelismo se compenetran, resultando el cristal de la figura 46. Esa unión de los dos cristales puede reconocerse exteriormente por la desigual estructura de las caras de $+R$ y $-R$. Cuando en una cara del romboedro aparecen partes brillantes y mates, separadas por líneas irregulares (fig. 46), eso indica que el cristal es compuesto.

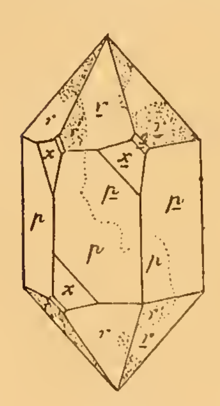


Figura 46.

Existen cristales notables, en los cuales la compenetración de las partes dextrogiras y levogiras está sujeta á una regularidad muy curiosa. Eso sucede especialmente en los cuarzos teñidos de violeta que se denominan *amatistas*. Una de las estructuras más notables de esas amatistas, y que puede servir de tipo á todas las demás, es la representada de un modo esquemático por la figura 47. Representa una lámina tallada normalmente al eje óptico, con contorno exagonal. El exágono se halla dividido en tres partes por otras tantas bandas estrechas que, partiendo del centro, siguen

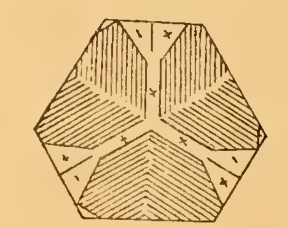


Figura 47.

una dirección normal á las aristas de intersección de las caras de ∞R y $-R$, y se ensanchan antes de llegar al borde de la lámina, terminándose por triángulos equiláteros, cuyos lados son paralelos á las tres aristas de intersección de las caras $\infty R, -R$. Esas bandas y los triángulos en que terminan no están teñidos por el pigmento violeta que penetra al resto del cristal, y poseen poder rotatorio del mismo signo las bandas, pero los triángulos quedan divididos, por una línea que es prolongación del eje de aquélla, en dos partes de rotaciones contrarias, según se representa en la figura 47. En cuanto al resto de la placa, en el cual está concentrada la materia colorante violeta, se compone de tres sectores correspondientes á las aristas de intersección de $\infty R, +R$, y cada uno está atravesado por dos series de planos inclinados con respecto á las caras de la placa, y que se encuentran según la línea media del sector. Con luz polarizada se comprueba que cada uno de esos planos separa dos porciones del cristal de rotaciones inversas, y estando inclinados, las porciones de poder rotatorio inverso se superponen en forma de cuñas, viéndose entre los nicoles cruzados una serie de franjas negras que corresponden á los puntos de la placa en que las partes dextrogiras y levogiras superpuestas son de igual espesor.

2. *Cinabrio* (HgS). — La combinación más común, que es la que representa la figura 48, consta de las siguientes formas: $c = oR$, base; $\frac{r}{3} = \pm \frac{1}{3} R$, un romboedro; $r = +R$, romboedro principal positivo; $m = \infty R$, prisma exagonal de primer orden. Alguna vez se han observado las caras del prisma trigonal, $\frac{\infty P2}{4}$, como ligeras truncaduras de las aristas alternadas del prisma exagonal, y pequeñas facetas de trapezoedros trigonales. El cinabrio cristaliza, por consiguiente, en la tetartoedría trapezoédrica enantiomorfa del sistema exagonal y posee el mayor poder rotatorio que se conoce, siendo, según Des Cloizeaux, que es su descubridor, quince veces mayor que el del cuarzo.

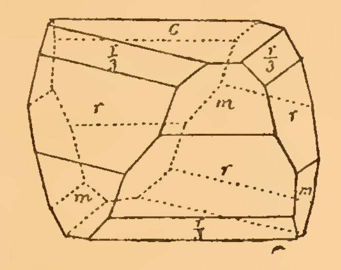


Figura 48.

3. *Hiposulfato de potasio* ($K^2 S^2 O^6$). — Sus cristales son combinaciones de las siguientes formas: $+R$, romboedro primario positivo; el negativo de igual clase, $-R$; el prisma exagonal de primer or-

den, ∞R; y más rara vez, el prisma trigonal $\frac{\infty P2}{4}$. Las caras de los dos romboedros tienen igual desarrollo y forman una pirámide exagonal perfecta. La sustancia que estudiamos cristaliza, con arreglo á los anteriores datos, en la tetartoedría trapezoédrica enantiomorfa del sistema exagonal.

4. *Hiposulfato de calcio* ($Ca\ S^2\ O^6 + 4\ aq$). — Formas cristalinas predominantes: $oR, +R, -R$; se adopta como positivo el romboedro de caras más desarrolladas. Algunas veces aparecen, además, las pirámides trigonales $\frac{\frac{2}{3}P2}{4}$ y $\frac{2P2}{4}$, así como el prisma trigonal $\frac{\infty P2}{4}$, cuyas caras están colocadas á la *izquierda* de las de $+R$, en los cristales dextrogiros, es decir, modificando las aristas alternadas del prisma exagonal en que no se encuentran caras de pirámides trigonales, lo mismo que en el cuarzo de Carrara. En los cristales levogiros, las facetas del prisma trigonal están situadas á la *derecha* de las caras de $+R$. Estos cristales de hiposulfato de calcio pertenecen, por consiguiente, á la tetartoedría trapezoédrica enantiomorfa del sistema exagonal.

5. *Hiposulfato de estroncio* ($Sr\ S^2\ O^6 + 4\ aq$). — No se han observado más formas cristalinas que oR, $+R$ y $-R$, con casi igual desarrollo de las caras de los dos romboedros; de donde se deduce que la forma exterior de los cristales no revela que pertenezcan á ninguna meriedría enantiomorfa del sistema exagonal.

6. *Hiposulfato de plomo* ($Pb\ S^2\ O^6 + 4\ aq$). — Sus cristales presentan formas muy semejantes á los del hiposulfato de calcio, que son tetartoédricos-trapezoédricos enantiomorfos.

7. *Bencilo* ($C^6 H^5\ CO.\ CO.\ C^6 H^5$). — Forma predominante ∞R, con apuntamientos formados por las caras de $+R$, cuyas aristas polares tienen el valor de 80°, 14′.

8. *Per-iodato de sodio* ($Na\ JO^4\ aq$). — Los cristales de esta sal, cuyo poder rotatorio fué descubierto por Ulrich, son hemimorfos, y presentan en una extremidad sólo la base, y en la otra (fig. 49) las formas siguientes: $r = +R$, romboedro primario positivo; sus aristas polares están truncadas por $\frac{r}{2} = -\frac{1}{2}R$, á cuyas caras se agregan también las de $2r = -2R$. De las aristas de intersección

de r y $\frac{r}{2}$, tres alternadas están truncadas por un trapezoedro trigonal, que en virtud de la elección hecha para romboedro positivo, representa la mitad de un escalenoedro negativo. Dicho trapezoedro, z, es negativo derecho, y su notación, $-\frac{\frac{8}{15}P\frac{8}{7}}{4}d$. Los cristales de esta clase son levogiros. Por el contrario, si se truncan las otras tres aristas, apareciendo el trapezoedro negativo izquierdo

$$-\frac{\frac{8}{15}P\frac{8}{7}}{4}i,$$

los cristales son dextrogiros. La elección de r como romboedro positivo, justificada por el predominio de sus caras, establece aquí, como en el cuarzo, las siguientes reglas:

1.ª Los cristales dextrogiros presentan trapezoedros negativos izquierdos, cuyas facetas se presentan á la derecha de las caras de r.

2.ª Los levogiros muestran trapezoedros negativos derechos, cuyas caras están situadas á la izquierda de las de r.

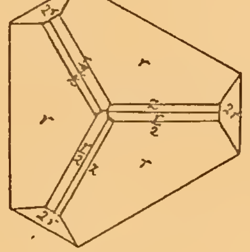


Figura 49.

Los trapezoedros positivos, que son los comunes en el cuarzo, no aparecen en los cristales de per-iodato de sodio, que pertenecen á la tetartoedría trapezoédrica enantiomorfa y hemimorfa del sistema exagonal.

75. *Resumen.*—Del anterior estudio cristalográfico se deduce que los cristales dotados de poder rotatorio se dividen en dos clases:

1.ª Comprende los cristales que presentan formas características de una meriedría enantiomorfa, y son los de clorato de sodio, sulfoantimoniato de sodio, carbonato de guanidina, cuarzo, cinabrio, hiposulfato de potasio, hiposulfato de calcio, hiposulfato de plomo, per-iodato de sodio.

2.ª A esta clase corresponden los cristales en los cuales no se han observado, hasta ahora, formas características de una meriedría enantiomorfa, como los de bromato de sodio, acetato de uranio y sodio, sulfato de etileno diamina, hiposulfato de estroncio, bencilo.

Los cristales de la primera clase no presentan *siempre* formas características de meriedrías enantiomorfas; muchas veces faltan aquéllas, y, sin embargo, no desaparece el poder rotatorio. Esto sucede en los cristales de cuarzo, constituidos, en la mayor parte de los casos, por el prisma exagonal ∞R, y los romboedros $+R$ y $-R$, exclusivamente. Por el contrario, hay cristales que no están dotados de poder rotatorio, como los cloruros de potasio y amonio y el cobre oxidulado, y, sin embargo, presentan formas hemiédricas plagiédricas enantiomorfas. De esto se deduce que la facultad de hacer girar el plano de polarización de la luz incidente no supone *necesariamente* la existencia en los cristales de formas características de una meriedría enantiomorfa, de cuya posición pueda deducirse el signo de la rotación.

76. Pero pasando de la forma externa de un cristal á su estructura interna, determinada por la forma y disposición de sus moléculas cristalinas integrantes, Soret ha enunciado y demostrado el siguiente teorema:

Un cristal dotado de poder rotatorio posee una estructura enantiomorfa.

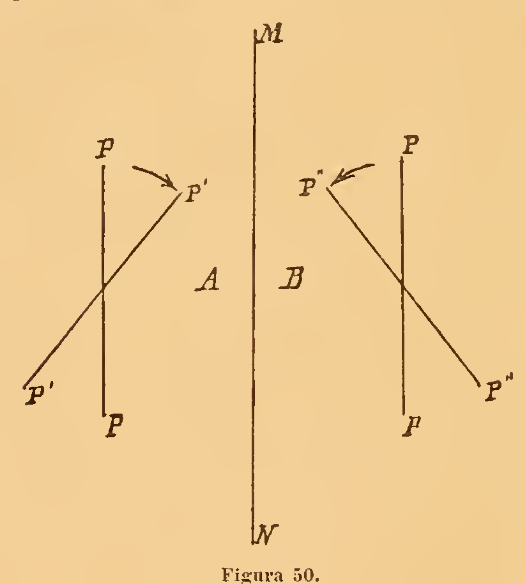


Figura 50.

Supongamos que A (figura 50) es un medio cristalino dotado de poder rotatorio, que hace girar el plano primitivo de polarización en sentido dextrogiro, desde PP hasta PP'. Construyamos otro medio B, de estructura simétrica de la del medio A, con respecto al plano MN; dicho medio B hará girar el plano primitivo de polarización PP, en sentido levogiro, hasta $P'' P''$, por razón de simetría. El medio B no puede superponerse al A por ningún giro ni desplazamiento, porque si lo hiciera, nada le distinguiría de él, y en su nueva posición sería dextrogiro, cuando antes era levogiro, lo que es contrario á la segunda ley de Biot (55), de la cual se deduce que el signo del poder rotatorio no cambia en un cuerpo *naturalmente* activo, cualquiera que sea la di-

rección en que le atraviese un rayo de luz polarizada. De modo que no pudiendo superponerse el medio B al A, éste posee una estructura *enantiomorfa* ó *asimétrica* (72), que es lo que se trataba de demostrar.

TEORÍA DE MALLARD SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS CRISTALES DE CUARZO

77. *Apilamiento de laminillas birrefringentes.* — *Estudios de Reusch.* Se pueden superponer laminillas birrefringentes muy delgadas, de modo que los ejes de elasticidad de igual especie de dos laminillas contiguas formen ángulos cualesquiera α, α', α'' ..., que se denominan *de combinación*. El conjunto de las laminillas constituye *un paquete*. Dos paquetes compuestos del mismo número de laminillas, que formen iguales ángulos de combinación, producen efectos ópticos de sentido contrario, según que los ángulos α, α', α'' ... se cuenten hacia la derecha ó hacia la izquierda del eje de elasticidad de la primera laminilla.

Se denomina *paquete simétrico* al formado por laminillas de igual espesor, y en el que los ángulos α, α', α'' ... son iguales. *Paquete simétrico cerrado* es aquél en el cual el ángulo de combinación α está contenido un número entero q de veces en la semi-circunferencia:

$$\alpha = \frac{\pi}{q};$$

el paquete de esa clase contiene q laminillas, y si se añade una más, se proyectará exactamente sobre la primera.

Una *pila* está constituída por la superposición de varios paquetes.

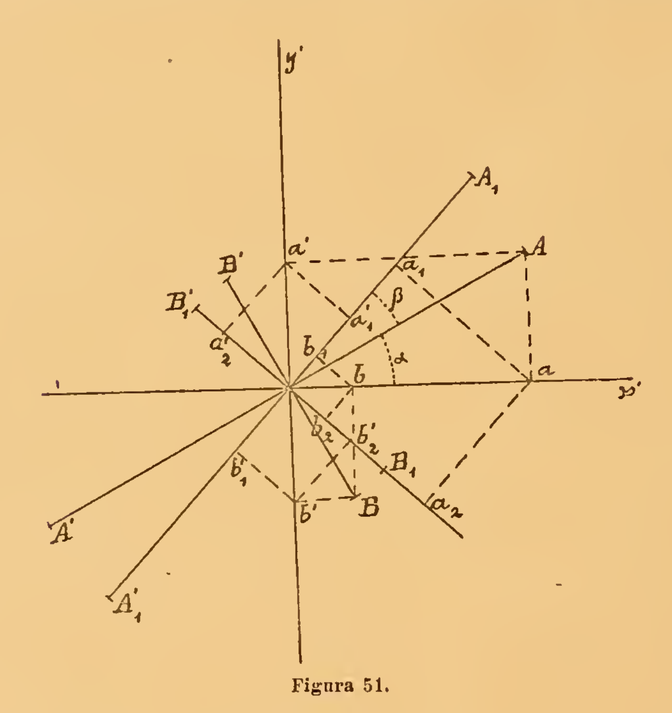
El estudio que ha hecho Reusch de estos sistemas ópticos demuestra que dan lugar á fenómenos complejos, análogos á los de la polarización rotatoria.

Consideremos ahora solamente los paquetes simétricos cerrados. Para los paquetes *ternarios*, ó compuestos de tres laminillas, $\alpha = 60°$, y las tres laminillas cierran el paquete. Una pila constituída por paquetes de esta clase produce los mismos fenómenos ópticos que una lámina de un cristal uniáxico dotado de poder rotatorio, tallada normalmente á su eje óptico. En luz monocromática el ángulo de rotación varía, próximamente, en razón inversa del cuadrado de la

longitud de onda. La prueba de que la ley de la dispersión rotatoria en csta pila es la misma que en el cuarzo, la proporciona el hecho de que se pueden compensar exactamente sus efectos por medio de un cuarzo də rotación contraria y de espesor apropiado, reproduciendo la luz blanca incidente.

El sentido del poder rotatorio dc la pila es contrario á aquel en que se cuenta el ángulo de combinación de 60°.

78. *Cálculo del efecto producido por un paquete simétrico cerrado.*— Una vibración rectilínea incidente será descompuesta en la primera laminilla en dos perpendiculares, cuya diferencia de retardo será infinitamente pequeña, puesto que suponemos que las laminillas son infinitamente delgadas. La elipse resultante será, por consiguiente, infinitamente alargada (22), y su eje mayor formará nn ángulo infinitamente pequeño con la dirección de la vibración rectilínea incidente (21). La segunda laminilla modificará en una cantidad infini-



Fignra 51.

tamente pequeña la relación de los ejes de la elipse y el ángulo del eje mayor con la dirección de la vibración incidente, y así sucesivamente. Nos proponemos ahora demostrar que la vibración rectilínea incidente, después de atravesar un paquete cerrado, se convierte

otra vez en rectilínea, pero con una orientacion diferente de la que tenía á la incidencia.

Vamos á tratar el asunto de un modo más general, demostrando que una vibración elíptica, cuya elipse es infinitamente alargada, atraviesa un paquete simétrico cerrado, sin que su trayectoria sufra deformación, es decir, sin que se altere la relación entre las magnitudes de sus ejes; pero éstos habrán girado un ángulo determinado.

Sea $ABA'B'$ (fig. 51) la trayectoria elíptica de la vibración incidente, llamemos b, a á sus semi-ejes OB y OA, respectivamente. Por hipótesis, $\frac{b}{a} = K$ será infinitamente pequeño.

Podemos suponer que la vibración axil OA tiene una anomalía igual á cero; la que se verifica en la dirección del otro eje OB tendrá una anomalía igual á $\frac{\pi}{2}$, puesto que sabemos (15) que las vibraciones axiles en una elíptica tienen anomalías que difieren en $\frac{\pi}{2}$. Por consiguiente, las ecuaciones de esas vibraciones axiles serán:

$$x = a \,.\, \text{sen}\, 2\pi \frac{t}{T}$$

$$y = b \,.\, \text{sen} \left(2\pi \frac{t}{T} - \frac{\pi}{2}\right);$$

ó, haciendo $\frac{2\pi}{T} = \omega$,

$$x = a\, \text{sen}\, \omega t$$

$$y = b\, \text{sen} \left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right).$$

Al atravesar la primera laminilla birrefringente, cuyos ejes de elasticidad tienen las direcciones Ox', Oy', cada una de las anteriores vibraciones axiles se dividirá en dos, paralelas á los ejes de elasticidad de la laminilla, y cuyas amplitudes serán, designando por α el ángulo AOx' (fig. 51), las siguientes:

$$\left.\begin{matrix} Oa = a \cos\alpha \\ Oa' = a\, \text{sen}\, \alpha \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Ob = b\, \text{sen}\, \alpha \\ Ob' = b \cos \alpha. \end{matrix}$$

Las vibraciones Oa, Oa' tenían al penetrar en la laminilla birrefringente una anomalía igual á cero. Después de atravesarla, la vibración Oa habrá contraído un determinado retardo r_0, y, por consiguiente, su anomalía será:

$$\varphi = 2\pi \frac{r_o}{\lambda}.$$

La vibración Oa', habrá contraído un retardo r_e, y su anomalía será:

$$\psi = 2\pi \frac{r_e}{\lambda}.$$

De modo que las ecuaciones de esas vibraciones serán:

$$x' = a \cos\alpha \,.\, \operatorname{sen}(\omega t - \varphi)$$

$$y' = a \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\omega t - \psi).$$

Si se cambia el origen del tiempo, de modo que, designando por t' el nuevo, se satisfaga la condición de que

$$\omega t = \omega t' + \psi,$$

las ecuaciones anteriores se convertirán en las siguientes:

$$x' = a \cos\alpha \operatorname{sen}(\omega t' + \psi - \varphi) = a \cos\alpha \,.\, \operatorname{sen}(\omega t' - (\varphi - \psi))$$

$$y' = a \operatorname{sen}\alpha \,.\, \operatorname{sen}\omega t'.$$

Siendo $\left.\begin{aligned}\varphi &= 2\pi \frac{r_o}{\lambda}\\ \psi &= 2\pi \frac{r_e}{\lambda}\end{aligned}\right\} \varphi - \psi = 2\pi \frac{r^o - r_e}{\lambda}$; á cuyo valor designaremos por δ. Sustituyéndolo en las ecuaciones anteriores,

$$x' = a \cos\alpha \,.\, \operatorname{sen}(\omega t' - \delta)$$

$$y' = a \operatorname{sen}\alpha \,.\, \operatorname{sen}\omega t'.$$

De igual modo, las vibraciones Ob, Ob' que tienen ya la anomalía $\frac{\pi}{2}$ al penetrar en la laminilla birrefringente, aumentarán dicha anomalía al atravesar aquélla, en las cantidades φ, ψ, respectivamente, y así sus ecuaciones serán:

$$x'' = b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\left(\omega t - \left(\frac{\pi}{2} + \varphi\right)\right) = b \operatorname{sen}\alpha \,.\, \operatorname{sen}\left(\omega t - \frac{\pi}{2} - \varphi\right)$$

$$y'' = b \cos\alpha \operatorname{sen}\left(\omega t - \left(\frac{\pi}{2} + \psi\right)\right) = b \cos\alpha \,.\, \operatorname{sen}\left(\omega t - \frac{\pi}{2} - \psi\right).$$

Pero, según el convenio establecido anteriormente,

$$\omega t = \omega t' + \psi;$$

sustituyendo este valor en las ecuaciones anteriores,

$$x'' = b \operatorname{sen}\alpha \,.\, \operatorname{sen}\left(\omega t' - \frac{\pi}{2} - (\varphi - \psi)\right) = b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\left(\omega t' - \frac{\pi}{2} - \delta\right)$$

$$y'' = b \cos\alpha \operatorname{sen}\left(\omega t' - \frac{\pi}{2}\right).$$

La resultante de las vibraciones x', x'', que se ejecutan en la misma dirección, tendrá la siguiente ecuación:

$$X' = x' + x'' = a \cos\alpha \operatorname{sen}(\omega t' - \delta) + b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\left(\omega t' - \frac{\pi}{2} - \delta\right).$$

La ecuación de la resultante de las vibraciones y', y'', será:

$$Y' = y' + y'' = a \operatorname{sen}\alpha \,.\, \operatorname{sen}\omega t' + b \cos\alpha \operatorname{sen}\left(\omega t' - \frac{\pi}{2}\right).$$

La anomalía Φ' de la resultante X' se puede calcular en función de las amplitudes y anomalías de las componentes por medio de la fórmula deducida en el párrafo (11).

$$\tang \Phi' = \frac{a \cos\alpha \operatorname{sen}\delta + b \operatorname{sen}\alpha \,.\, \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2} + \delta\right)}{a \cos\alpha \cos\delta + b \operatorname{sen}\alpha \ \cos\left(\frac{\pi}{2} + \delta\right)}.$$

La anomalía de la vibración Y', que designamos por Φ'', puede calcularse por medio de la misma fórmula

$$\tang \Phi'' = \frac{a \operatorname{sen}\alpha \,.\, \operatorname{sen} 0^o + b \cos\alpha \operatorname{sen}\frac{\pi}{2}}{a \operatorname{sen}\alpha \cos 0^o + b \cos\alpha \cos\frac{\pi}{2}} =$$

$$= \frac{b \cos\alpha}{a \operatorname{sen}\alpha} = \frac{b}{a} \cot\alpha.$$

Siendo desiguales las tangentes de Φ', Φ'', lo serán también estos ángulos, ó las anomalías de las vibraciones rectilineas perpendiculares X', Y'; por consiguiente, éstas producirán una vibración elíptica (13). Supongamos que los ejes de esa elipse son (fig. 51):

$$OA_1 = a_1$$

$$OB_1 = b_1.$$

Pudiendo considerar á la vibración incidente como rectilínea, en atención á que, por hipótesis, es una elipse infinitamente alargada, la relación de los ejes de la elipse $A_1\ B_1\ A_1'\ B_1'$, $\frac{b_1}{a_1} = K_1$ será una cantidad infinitamente pequeña (22), asi como el ángulo β que forma OA_1 con OA (21).

Las vibraciones, según los ejes de la nueva elipse, tendrán las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = a_1 \operatorname{sen}(\omega t' - \Phi); \ldots.. \\ y_1 = b_1 \operatorname{sen}\left(\omega t' - \Phi - \frac{\pi}{2}\right); \ldots.. \end{array} \right\} \qquad (46)$$

designando por Φ la anomalía correspondiente á la vibracion OA_1.

Si se proyectan las vibraciones x', x'', y', y'' sobre los ejes OA_1 y OB_1, las sumas de esas proyecciones han de ser respectivamente iguales á las vibraciones x_1, y_1.

Las amplitudes de esas proyecciones serán:

$$Oa_1 = Oa \cos(\alpha + \beta) = a \cos\alpha . \cos(\alpha + \beta)$$
$$Oa'_1 = Oa' \operatorname{sen}(\alpha + \beta) = a \operatorname{sen}\alpha . \operatorname{sen}(\alpha + \beta)$$
$$Ob_1 = Ob \cos(\alpha + \beta) = b \operatorname{sen}\alpha . \cos(\alpha + \beta)$$
$$Ob'_1 = - Ob' \operatorname{sen}(\alpha + \beta) = - b \cos\alpha . \operatorname{sen}(\alpha + \beta)$$

(Las amplitudes en la dirección de O hacia A_1 se consideran positivas, y negativas en la dirección opuesta).

$$Oa_2 = Oa \operatorname{sen}(\alpha + \beta) = a \cos\alpha . \operatorname{sen}(\alpha + \beta)$$
$$Oa'_2 = - Oa' \cos(\alpha + \beta) = - a \operatorname{sen}\alpha . \cos(\alpha + \beta)$$
$$Ob_2 = Ob \operatorname{sen}(\alpha + \beta) = b \operatorname{sen}\alpha . \operatorname{sen}(\alpha + \beta)$$
$$Ob'_2 = Ob' \cos(\alpha + \beta) = b \cos\alpha . \cos(\alpha + \beta)$$

(Las amplitudes en la dirección de O hacia B_1 se consideran positivas, y negativas en la dirección opuesta).

Las ecuaciones de las proyecciones sobre OA_1, OB_1 de las vibraciones x', x'', y', y'' serán, por consiguiente:

$$x'_1 = a \cos\alpha . \cos(\alpha + \beta) \operatorname{sen}(\omega t' - \delta)$$
$$y'_1 = a \operatorname{sen}\alpha . \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \operatorname{sen} . \omega t'$$
$$x''_1 = b \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\left(\omega t' - \frac{\pi}{2} - \delta\right)$$
$$y''_1 = - b \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\left(\omega t' - \frac{\pi}{2}\right)$$

(Proyecciones sobre OA_1).

$$x'_2 = a \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \operatorname{sen}(\omega t' - \delta)$$
$$y'_2 = - a \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\omega t'$$
$$x''_2 = b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\left(\omega t' - \frac{\pi}{2} - \delta\right)$$
$$y''_2 = b \cos\alpha \cos(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\left(\omega t' - \frac{\pi}{2}\right)$$

(Proyecciones sobre OB_1).

La ecuación de la vibración según OA_1 es, según hemos establecido anteriormente (ecuación (46)):

$$x_1 = a_1 \operatorname{sen} (\omega t' - \Phi);$$

y la de la vibración según OB_1:

$$y_1 = b_1 \operatorname{sen} \left(\omega t' - \Phi - \frac{\pi}{2}\right);$$

luego podremos formular las dos siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} a_1 \operatorname{sen} (\omega t' - \Phi) = {} & a \cos \alpha \cos (\alpha + \beta) \operatorname{sen} (\omega t' - \delta) + \\ & + a \operatorname{sen} \alpha \,.\, \operatorname{sen} (\alpha + \beta) \operatorname{sen} \omega t' + \\ & + b \operatorname{sen} \alpha \,.\, \cos (\alpha + \beta) \operatorname{sen} \left(\omega t' - \frac{\pi}{2} - \delta\right) - \\ & - b \cos \alpha \,.\, \operatorname{sen} (\alpha + \beta) \operatorname{sen} \left(\omega t' - \frac{\pi}{2}\right); \qquad (47) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_1 \operatorname{sen} \left(\omega t' - \Phi - \frac{\pi}{2}\right) = {} & a \cos \alpha \operatorname{sen} (\alpha + \beta) \operatorname{sen} (\omega t' - \delta) - \\ & - a \operatorname{sen} \alpha \cos (\alpha + \beta) \operatorname{sen} \omega t' + \\ & + b \operatorname{sen} \alpha \,.\, \operatorname{sen} (\alpha + \beta) \operatorname{sen} \left(\omega t' - \frac{\pi}{2} - \delta\right) + \\ & + b \cos \alpha \,.\, \cos (\alpha + \beta) \operatorname{sen} \left(\omega t' - \frac{\pi}{2}\right); \; (48). \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que

$$\operatorname{sen} \left(m - \frac{\pi}{2}\right) = \operatorname{sen} . m . \cos \frac{\pi}{2} - \cos m . \operatorname{sen} \frac{\pi}{2} = - \cos . m,$$

las ecuaciones (47) y (48) podrán escribirse del modo siguiente:

$$a_1 \operatorname{sen}(\omega t' - \Phi) = a \cos\alpha \,.\, \cos(\alpha+\beta) \operatorname{sen}(\omega t' - \delta) +$$
$$+ a \operatorname{sen}\alpha \,.\, \operatorname{sen}(\alpha+\beta) \operatorname{sen}\omega t' -$$
$$- b \operatorname{sen}\alpha \,.\, \cos(\alpha+\beta) \cos(\omega t' - \delta) +$$
$$+ b \cos\alpha \,.\, \operatorname{sen}(\alpha+\beta) \cos\omega t'; \qquad (49)$$

$$- b_1 \cos(\omega t' - \Phi) = a \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha+\beta) \operatorname{sen}(\omega t' - \delta) -$$
$$- a \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha+\beta) \operatorname{sen}\omega t' -$$
$$- b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha+\beta) \cos(\omega t' - \delta) -$$
$$- b \cos\alpha \cos(\alpha+\beta) \cos\omega t'. \qquad (50)$$

Desarrollando en las anteriores ecuaciones los senos y cosenos de $(\omega t' - \Phi)$ y de $(\omega t' - \delta)$:

$$a_1 \operatorname{sen}\omega t' \cos\Phi - a_1 \cos\omega t' \operatorname{sen}\Phi = a \cos\alpha \cos(\alpha+\beta) \operatorname{sen}\omega t' \cos\delta -$$
$$- a \cos\alpha \cos(\alpha+\beta) \cos\omega t' \operatorname{sen}\delta +$$
$$+ a \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha+\beta) \operatorname{sen}\omega t' -$$
$$- b \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha+\beta) \cos\delta \cos\omega t' -$$
$$- b \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha+\beta) \operatorname{sen}\delta \operatorname{sen}\omega t' +$$
$$+ b \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha+\beta) \cos\omega t'.$$

Sacando sen $\omega t'$, cos $\omega t'$ como factores comunes en los dos miembros:

$$a_1 \cos\Phi \,.\, \operatorname{sen}\omega t' - a_1 \operatorname{sen}\Phi \,.\, \cos\omega t' = (a \cos\alpha \cos(\alpha+\beta) \cos\delta +$$
$$+ a \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha+\beta) - b \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha+\beta) \operatorname{sen}\delta) \operatorname{sen}\omega t' +$$
$$+ (- a \cos\alpha \cos(\alpha+\beta) \operatorname{sen}\delta - b \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha+\beta) \cos\delta +$$
$$+ b \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha+\beta)) \cos\omega t'; \qquad (51)$$

$$- b_1 \cos\Phi \cos\omega t' - b_1 \operatorname{sen}\Phi \operatorname{sen}\omega t' = a \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha+\beta) \operatorname{sen}\omega t' \cos\delta -$$
$$- a \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha+\beta) \cos\omega t' \operatorname{sen}\delta -$$
$$- a \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha+\beta) \operatorname{sen}\omega t' -$$
$$- b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha+\beta) \cos\omega t' \cos\delta -$$
$$- b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha+\beta) \operatorname{sen}\omega t' \operatorname{sen}\delta -$$
$$- b \cos\alpha \cos(\alpha+\beta) \cos\omega t'.$$

Sacando sen $\omega t'$, cos $\omega t'$ como factores comunes en los dos miembros:

$$
\begin{aligned}
- b_1 \operatorname{sen}\Phi \,.\, \operatorname{sen}\omega t' - b_1 \cos\Phi \,.\, \cos\omega t' = (&a \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \cos\delta - \\
&- a \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha + \beta) - \\
&- b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\delta) \operatorname{sen}\omega t' + \\
&+ (- a \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\delta - \\
&- b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \cos\delta - \\
&- b \cos\alpha \cos(\alpha + \beta)) \cos\omega t'. \qquad (52)
\end{aligned}
$$

Igualando los coeficientes de sen $\omega t'$ y cos $\omega t'$ de los dos miembros de las ecuaciones (51) y (52), se llega á las siguientes:

$$
\begin{aligned}
M = a_1 \cos\Phi &= a \cos\alpha \cos(\alpha + \beta) \cos\delta + a \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) - \\
&- b \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\delta. \\
N = a_1 \operatorname{sen}\Phi &= a \cos\alpha \cos(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\delta + b \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha + \beta) \cos\delta - \\
&- b \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta). \\
P = b_1 \cos\Phi &= a \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\delta + b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \cos\delta + \\
&+ b \cos\alpha \cos(\alpha + \beta). \\
Q = b_1 \operatorname{sen}\Phi &= - a \cos\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \cos\delta + a \operatorname{sen}\alpha \cos(\alpha + \beta) + \\
&+ b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}(\alpha + \beta) \operatorname{sen}\delta.
\end{aligned}
$$

Si se desarrollan los senos y cosenos de sumas de arcos en las anteriores ecuaciones, se obtienen los siguientes resultados:

$$
\begin{aligned}
M = a_1 \cos\Phi = &\, a \cos\alpha \cos\alpha \cos\beta \cos\delta - a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\beta \cos\delta + \\
&+ a \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\alpha \cos\beta + a \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha \operatorname{sen}\beta - \\
&- b \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha \cos\beta \operatorname{sen}\delta + b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\beta \operatorname{sen}\delta = \\
&= a \cos^2\alpha \cos\beta \cos\delta - a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\beta \cos\delta + \\
&+ a \operatorname{sen}^2\alpha \cos\beta + a \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha \operatorname{sen}\beta - \\
&- b \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha \cos\beta \operatorname{sen}\delta + b \operatorname{sen}^2\alpha \operatorname{sen}\beta \operatorname{sen}\delta.
\end{aligned}
$$

Los desarrollos en serie de $\operatorname{sen}\delta$, $\cos\delta$, $\operatorname{sen}\beta$ y $\cos\beta$, son:

$$\left.\begin{aligned}
\operatorname{sen}\delta &= \delta - \frac{\delta^3}{2\times3} + \frac{\delta^5}{2\times3\times4\times5} - \ldots\ldots \\
\cos\delta &= 1 - \frac{\delta^2}{2} + \frac{\delta^4}{2\times3\times4} - \frac{\delta^6}{2\times3\times4\times5\times6} + \ldots\ldots \\
\operatorname{sen}\beta &= \beta - \frac{\beta^3}{2\times3} + \frac{\beta^5}{2\times3\times4\times5} - \ldots\ldots \\
\cos\beta &= 1 - \frac{\beta^2}{2} + \frac{\beta^4}{2\times3\times4} - \frac{\beta^6}{2\times3\times4\times5\times6} + \ldots\ldots
\end{aligned}\right\} \quad (53)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación anterior, pero suprimiendo los términos en que δ, β, que son infinitamente pequeños, están elevados á la primera potencia, se obtendrá el siguiente valor de M:

$$M = a_1 \cos\Phi = a\cos^2\alpha + a\operatorname{sen}^2\alpha = a(\operatorname{sen}^2\alpha + \cos^2\alpha) = a; \quad (54)$$

$$\begin{aligned}
N = a_1 \operatorname{sen}\Phi &= a\cos\alpha\cos\alpha\cos\beta\operatorname{sen}\delta - a\cos\alpha\operatorname{sen}\alpha\operatorname{sen}\beta\operatorname{sen}\delta + \\
&+ b\operatorname{sen}\alpha\cos\alpha\cos\beta\cos\delta - b\operatorname{sen}\alpha\operatorname{sen}\alpha\operatorname{sen}\beta\operatorname{sen}\delta - \\
&- b\cos\alpha\operatorname{sen}\alpha\cos\beta - b\cos\alpha\cos\alpha\operatorname{sen}\beta = \\
&= a\cos^2\alpha\cos\beta\operatorname{sen}\delta - a\cos\alpha\operatorname{sen}\alpha\operatorname{sen}\beta\operatorname{sen}\delta + \\
&+ b\operatorname{sen}\alpha\cos\alpha\cos\beta\cos\delta - b\operatorname{sen}^2\alpha\operatorname{sen}\beta\operatorname{sen}\delta - \\
&- b\cos\alpha\operatorname{sen}\alpha\cos\beta - b\cos^2\alpha\operatorname{sen}\beta.
\end{aligned}$$

Aplicando los desarrollos en serie (53), y suprimiendo los términos en que β está elevada á la primera potencia, y δ á la segunda potencia, resulta:

$$\begin{aligned}
N = a_1\operatorname{sen}\Phi &= a\,\delta\cos^2\alpha + b\operatorname{sen}\alpha\cos\alpha - \\
&- b\cos\alpha\operatorname{sen}\alpha = a\,\delta\cos^2\alpha; \quad (55)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P = b_1\cos\Phi &= a\cos\alpha\operatorname{sen}\alpha\cos\beta\operatorname{sen}\delta + a\cos\alpha\cos\alpha\operatorname{sen}\beta\operatorname{sen}\delta + \\
&+ b\operatorname{sen}\alpha\operatorname{sen}\alpha\cos\beta\cos\delta + b\operatorname{sen}\alpha\cos\alpha\operatorname{sen}\beta\cos\delta + \\
&+ b\cos\alpha\cos\alpha\cos\beta - b\cos\alpha\operatorname{sen}\alpha\operatorname{sen}\beta = \\
&= a\cos\alpha\operatorname{sen}\alpha\cos\beta\operatorname{sen}\delta + a\cos^2\alpha\operatorname{sen}\beta\operatorname{sen}\delta + \\
&+ b\operatorname{sen}^2\alpha\cos\beta\cos\delta + b\operatorname{sen}\alpha\cos\alpha\operatorname{sen}\beta\cos\delta + \\
&+ b\cos^2\alpha\cos\beta - b\cos\alpha\operatorname{sen}\alpha\operatorname{sen}\beta.
\end{aligned}$$

Empleando los desarrollos en serie (53), y no teniendo en cuenta sino los términos en que β, δ están elevados á la primera potencia,

$$P = b_1 \cos\Phi = a\,\delta \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha + a\beta\delta \cos^2\alpha + b \operatorname{sen}^2\alpha + b\beta \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha +$$

$$+ b \cos^2\alpha - b\beta \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha.$$

Poniendo en lugar de $\operatorname{sen}\alpha \,.\, \cos\alpha$, $\dfrac{\operatorname{sen}2\alpha}{2}$,

$$P = b_1 \cos\Phi = a\delta \frac{\operatorname{sen}2\alpha}{2} + a\beta\delta \cos^2\alpha + b; \qquad (56)$$

$$Q = b_1 \operatorname{sen}\Phi = - a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \cos\beta \cos\delta - a \cos\alpha \,.\, \cos\alpha \operatorname{sen}\beta \cos\delta +$$

$$+ a \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha \cos\beta - a \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\beta +$$

$$+ b \operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\alpha \cos\beta \operatorname{sen}\delta + b \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha \operatorname{sen}\beta \,.\, \operatorname{sen}\delta =$$

$$= - a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \cos\beta \cos\delta - a \cos^2\alpha \operatorname{sen}\beta \cos\delta + a \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha \cos\beta -$$

$$- a \operatorname{sen}^2\alpha \operatorname{sen}\beta + b \operatorname{sen}^2\alpha \cos\beta \operatorname{sen}\delta + b \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha \operatorname{sen}\beta \,.\, \operatorname{sen}\delta.$$

Suprimiendo en los desarrollos en serie de $\operatorname{sen}\beta$, $\cos\beta$ los términos en que β está elevada á una potencia superior á la primera, y en los de $\operatorname{sen}\delta$, $\cos\delta$, aquellos en que δ está elevada á una potencia superior á la segunda,

$$Q = b_1 \operatorname{sen}\Phi = - a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \left(1 - \frac{\delta^2}{2}\right) - a \cos^2\alpha\beta \left(1 - \frac{\delta^2}{2}\right) +$$

$$+ a \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha - a\beta \operatorname{sen}^2\alpha + b\delta \operatorname{sen}^2\alpha + b\beta\delta \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha =$$

$$= - a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha + a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \frac{\delta^2}{2} - a\beta \cos^2\alpha + a\beta \cos^2\alpha \frac{\delta^2}{2} +$$

$$+ a \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha - a\beta \operatorname{sen}^2\alpha + b\delta \operatorname{sen}^2\alpha + b\beta\delta \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha =$$

$$= a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \frac{\delta^2}{2} - a\beta + a\beta \cos^2\alpha \frac{\delta^2}{2} + b\delta \operatorname{sen}^2\alpha +$$

$$+ b\beta\delta \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha.$$

Suprimiendo los términos $b\beta\delta$ sen α cos α, y $a\beta \cos^2\alpha \dfrac{\delta^2}{2}$, que son productos de tres infinitamente pequeños,

$$Q = b_1 \operatorname{sen}\Phi = a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \frac{\delta^2}{2} - a\beta + b\delta \operatorname{sen}^2\alpha, \qquad (57)$$

siendo

$$\left.\begin{array}{l} M = a_1 \cos\Phi \\ Q = b_1 \operatorname{sen}\Phi \end{array}\right\} M \times Q = a_1\, b_1 \operatorname{sen}\Phi \cos\Phi$$

$$\left.\begin{array}{l} N = a_1 \operatorname{sen}\Phi \\ P = b_1 \cos\Phi \end{array}\right\} N \times P = a_1\, b_1 \operatorname{sen}\Phi \cos\Phi.$$

Por consigunte, puede establecerse la siguiente igualdad:

$$M \times Q = N \times P.$$

Sustituyendo en ella los valores de M, N, P, Q de las ecuaciones (54) (55) (56) (57).

$$a\left(a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \frac{\delta^2}{2} - a\beta + b\delta \operatorname{sen}^2\alpha\right) =$$

$$= a\delta \cos^2\alpha \left(a \frac{\operatorname{sen} 2\alpha}{2}\, \delta + a\beta\delta \cos^2\alpha + b\right);$$

$$a \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \frac{\delta^2}{2} - a\beta + b\delta \operatorname{sen}^2\alpha =$$

$$= \frac{a\delta^2}{2} \operatorname{sen} 2\alpha \cos^2\alpha + a\beta\delta^2 \cos^4\alpha + b\delta \cos^2\alpha.$$

Despreciando el segundo término del segundo miembro, por contener un factor que es el producto de tres infinitamente pequeños, y dividiendo todos los términos por a,

$$\cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \frac{\delta^2}{2} - \beta + \frac{b}{a}\,\delta \operatorname{sen}^2\alpha = \frac{\delta^2}{2} \operatorname{sen} 2\alpha \cos^2\alpha + \frac{b}{a}\,\delta \cos^2\alpha;$$

$$-\beta = \frac{\delta^2}{2} \operatorname{sen} 2\alpha \cos^2\alpha + \frac{b}{a}\,\delta\,(\cos^2\alpha - \operatorname{sen}^2\alpha) - \cos\alpha \operatorname{sen}\alpha \frac{\delta^2}{2} =$$

$$= \frac{\delta^2}{2} \operatorname{sen} 2\alpha \cos^2\alpha + \frac{b}{a} \delta \cos 2\alpha - \frac{\delta^2}{4} \operatorname{sen} 2\alpha =$$

$$= \frac{\delta^2}{4} \operatorname{sen} 2\alpha (2 \cos^2\alpha - 1) + \frac{b}{a} \delta \cos 2\alpha =$$

$$= \frac{\delta^2}{4} \operatorname{sen} 2\alpha (2 - 2 \operatorname{sen}^2\alpha - 1) + \frac{b}{a} \delta \cos 2\alpha =$$

$$= \frac{\delta^2}{4} \operatorname{sen} 2\alpha (1 - 2 \operatorname{sen}^2\alpha) + \frac{b}{a} \delta \cos 2\alpha;$$

$$-\beta = \frac{\delta^2}{4} \operatorname{sen} 2\alpha \cos 2\alpha + \frac{b}{a} \delta \cos 2\alpha = \delta \cos 2\alpha \left(\frac{\delta}{4} \operatorname{sen} 2\alpha + \frac{b}{a}\right); \quad (58)$$

En el anterior valor de $-\beta$, no entran más que términos que son el producto de dos infinitamente pequeños de primer orden, luego β es un infinitamente pequeño de segundo orden.

Como

$$\left.\begin{array}{l} P = b_1 \cos\Phi \\ M = a_1 \cos\Phi \end{array}\right\} \frac{P}{M} = \frac{b_1}{a_1}.$$

Sustituyendo en la anterior igualdad los valores deducidos para M y P en las ecuaciones (54) y (56),

$$\frac{b_1}{a_1} = K_1 = \frac{a\delta \frac{\operatorname{sen} 2a}{2} + a\beta\delta \cos^2\alpha + b}{a}.$$

Si se desprecia el término $a\beta\delta \cos^2\beta$, que contiene el producto de β, infinitamente pequeño, de segundo orden, por δ, infinitamente pequeño de primer orden, resultando así el término suprimido un infinitamente pequeño de tercer orden,

$$\frac{b_1}{a_1} = K_1 = \frac{b}{a} + \frac{\delta}{2} \operatorname{sen} 2\alpha; \quad \text{y como } \frac{b}{a} = K,$$

$$K_1 = K + \frac{\delta}{2} \operatorname{sen} 2\alpha; \quad K_1 - K = \frac{\delta}{2} \operatorname{sen} 2\alpha; \ldots.. \quad (59)$$

El valor de K_1 se ha obtenido con la aproximación de un infinitamente pequeño de tercer orden.

Se deduce de los razonamientos y cálculos anteriores, que los ejes de la elipse vibratoria incidente han experimentado una rotación β al atravesar la primera laminilla birrefringente, cuyo valor está expresado por la fórmula (58). De igual modo se demostraría que los ejes de esa vibración elíptica, al atravesar la segunda laminilla, que produce una diferencia de anomalías δ_1, y uno de cuyos ejes de elasticidad forma con el eje mayor de la elipse incidente un ángulo α_1, sufrirán una rotación cuyo valor será:

$$-\beta_1 = \frac{\delta_1^2}{4} \operatorname{sen} 2\alpha_1 \cos 2\alpha_1 + \frac{b_1}{a_1} \delta_1 \cos 2\alpha_1 =$$

$$= \delta_1 \cos 2\alpha_1 \left(\frac{\delta_1}{4} \operatorname{sen} 2\alpha_1 + \frac{b_1}{a_1} \right).$$

Y en términos generales, una laminilla de orden q imprimirá á los ejes de la vibración elíptica que la atraviesa una rotación β_{q-1}, cuyo valor será:

$$-\beta_{q-1} = \delta_{q-1} \cos 2\alpha_{q-1} \left(\frac{\delta_{q-1}}{4} \operatorname{sen} 2\alpha_{q-1} + \frac{b_{q-1}}{a_{q-1}} \right) =$$

$$= \delta_{q-1} \cos 2\alpha_{q-1} \left(\frac{\delta_{q-1}}{4} \operatorname{sen} 2\alpha_{q-1} + K_{q-1} \right) \ldots\ldots \quad (60)$$

De modo que al atravesar un paquete de q laminillas, los ejes de la vibración elíptica incidente habrán experimentado la rotación total, $\beta + \beta_1 + \beta_2 + \ldots\ldots + \beta_{q-1} . = \Sigma \beta_n$.

De igual modo:

$$K_q - K_{q-1} = \frac{\delta_{q-1}}{2} \operatorname{sen} 2\alpha_{q-1} \ldots\ldots \quad (61)$$

La fórmula (60) puede ponerse bajo la siguiente forma:

$$-2\beta_{q-1} = \delta_{q-1} \cos 2\alpha_{q-1} \left(\frac{\delta_{q-1}}{2} \operatorname{sen} 2\alpha_{q-1} + 2 K_{q-1} \right);$$

y en virtud de la ecuación (61),

$$-2\beta_{q-1} = \delta_{q-1} \cos 2\alpha_{q-1} (K_q - K_{q-1} + 2K_{q-1}) =$$
$$= \delta_{q-1} \cos 2\alpha_{q-1} (K_q + K_{q-1}) \ldots\ldots \quad (62)$$

Multiplicando por 2 la ecuación (61),

$$2K_q - 2K_{q-1} = \delta_{q-1} \operatorname{sen} 2\alpha_{q-1}; \quad 2K_q = 2K_{q-1} + \delta_{q-1} \operatorname{sen} 2\alpha_{q-1}. \quad (63)$$

En la figura 52 sean Ox, Oy los ejes de coordenadas rectangulares. Sobre Ox tomemos $OA = 2K$, es decir, el doble de la relación

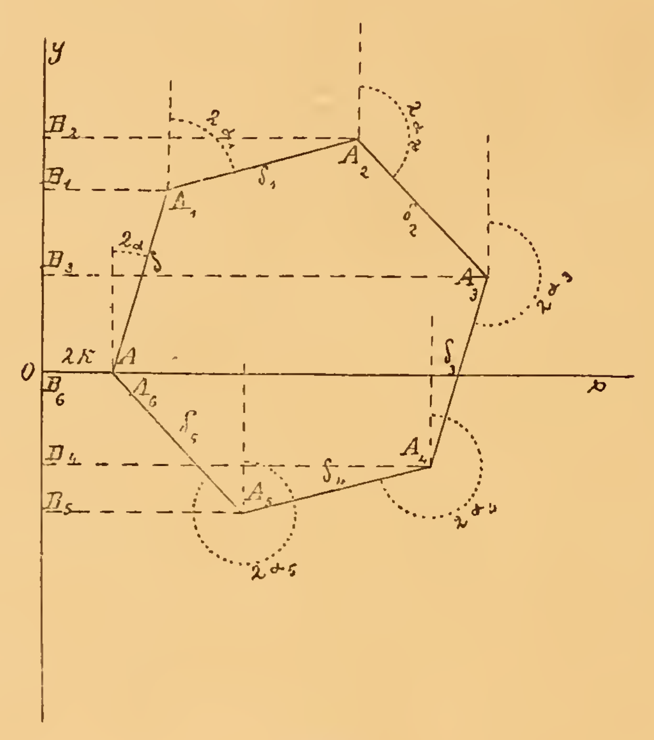


Figura 52.

de los ejes de una vibración incidente sobre un paquete de laminillas birrefringentes. Trácese AA_1, formando con el eje Oy un ángulo 2α, es decir, doble del que forma el eje mayor de la elipse incidente con uno de los ejes de elasticidad de la primera laminilla.

La distancia $AA_1 = \delta$ es la diferencia de anomalías que produce la primera laminilla. Sea B_1 la proyección de A_1 sobre Oy; en ese caso, $A_1B_1 = 2K + \delta \operatorname{sen} 2\alpha$; y en virtud de la fórmula (63),

$$A_1B_1 = 2K_1.$$

Por el punto A_1 se traza una recta que forme con Oy un ángulo $2\alpha_1$, es decir, doble del que forma con el eje mayor de la elipse incidente uno de los ejes de elasticidad de la segunda laminilla del paquete. Hay que advertir que en los cálculos anteriores ese ángulo α_1, se cuenta á partir del eje mayor de la elipse vibratoria que penetra en la segunda laminilla, el cual ha girado el ángulo β á partir de su primitiva posición; por consiguiente, este es el error que se comete al contar el ángulo α_1 desde el eje mayor de la elipse incidente; pero como hemos deducido anteriormente que β es un infinitamente pequeño de segundo orden, dicho error es despreciable. El punto A_2 se escoge de modo que $A_1A_2 = \delta_1$.

Resultará también que

$$A_2B_2 = A_1B_1 + \delta_1 \operatorname{sen} 2\alpha_1 = 2K_1 + \delta_1 \operatorname{sen} 2\alpha_1 = 2K_2.$$

Siguiendo la construcción geométrica anterior, obtendremos:

$$A_3B_3 = 2K_3$$
$$\vdots$$
$$A_qB_q = 2K_q.$$

Los ángulos que forman entre sí los ejes de elasticidad de la misma especie de dos laminillas contiguas son:

$$\alpha_1 - \alpha; \quad \alpha_2 - \alpha_1; \ldots\ldots$$

En el caso de un paquete simétrico cerrado, los espesores de las laminillas son iguales, y también lo son los ángulos que forman los ejes de elasticidad de la misma especie de dos laminillas contiguas, y entonces,

$$\delta = \delta_1 = \delta_2 = \ldots\ldots = \delta_{q-1}$$

$$(\alpha_1 - \alpha) = (\alpha_2 - \alpha_1) = (\alpha_3 - \alpha_2) = \ldots(\alpha_{q-1} - \alpha_{q-2}) = ((\pi + \alpha) - \alpha_{q-1}) = \frac{\pi}{q}.$$

Siendo q el número de estos ángulos y el de laminillas (77),

$$\Sigma(\alpha_n - \alpha_{n-1}) = q \times \frac{\pi}{q} = \pi; \quad \Sigma(2\alpha_n - 2\alpha_{n-1}) = 2\pi.$$

Cumpliéndose las anteriores condiciones, la línea $A A_1 A_2 \ldots\ldots A_q$ constituye un polígono regular cerrado.

Para que sea cerrado, es preciso que *la suma de sus ángulos sea igual á tantas veces dos rectos como lados tiene, menos dos.* Veamos si sucede así: los valores de los ángulos sucesivos del polígono (fig. 52) son los siguientes:

$$180° - (2\alpha_1 - 2\alpha),\ 180° - (2\alpha_2 - 2\alpha_1), \ldots\ldots$$

siendo q el número de estos ángulos, su suma será igual á

$$q \times \pi - \Sigma(2\alpha_n - 2\alpha_{n-1}) = q \cdot \pi - 2\pi = \pi(q-2);$$

y como q es también el número de lados del polígono, queda demostrado que éste es cerrado.

Los lados son δ, δ_1 ..... δ_{q-1}, que son iguales; los ángulos, $180° - (2\alpha_1 - 2\alpha)$, $180° - (2\alpha_2 - 2\alpha_1)$ ....., que también son iguales, por serlo los ángulos $(\alpha_1 - \alpha)$, $(\alpha_2 - \alpha_1)$ .....; luego el polígono es regular.

Por ser cerrado el polígono $A A_1 A_2 \ldots\ldots A_q$, el vértice A_q coincidirá con el A, y entonces

$$A_q B_q = A O;\ 2K_q = 2K;\ K_q = K;$$

lo que equivale á decir que la vibración elíptica emergente de la última laminilla es de igual forma que la incidente, puesto que son iguales en ambas las relaciones de los ejes. Si $K = 0$, es decir, si la vibración incidente es rectilínea, lo será también la emergente, experimentando su dirección un giro cuyo valor angular es $\Sigma\beta_n$.

Para calcular $\Sigma\beta_n$, recordaremos que, según la fórmula (62), después de atravesar la elipse vibratoria una lámina de orden q,

$$-2\beta_{q-1} = \delta_{q-1} \cos 2\alpha_{q-1} \left(\frac{\delta_{q-1}}{2} \operatorname{sen} 2\alpha_{q-1} + 2K_{q-1} \right) =$$

$$= \delta_{q-1} \cos 2\alpha_{q-1} (K_q + K_{q-1});$$

de modo que al salir la vibración elíptica de la primera laminilla,

$$2\beta = -(\delta \cos 2\alpha (K_1 + K)).$$

El segundo miembro de la anterior igualdad es el valor del área del trapecio $O A A_1 B_1$ (fig. 52) con signo menos, puesto que dicha área s, es:

$$s = \frac{2K + 2K_1}{2} \delta \cos 2\alpha = \delta \cos 2\alpha (K_1 + K).$$

En la segunda laminilla,

$$2\beta_1 = -(\delta_1 \cos 2\alpha_1 (K_2 + K_1))$$

cuyo valor es igual al del área del trapecio $A_1 A_2 B_2 B_1$ con signo menos.

En la tercera laminilla,

$$2\beta_2 = -(\delta_2 \cos 2\alpha_2 (K_3 + K_2));$$

pero como en este caso $2\alpha_2$ es mayor que 90°, su coseno será negativo, y

$$2\beta_2 = \delta_2 \cos 2\alpha_2 (K_3 + K_2);$$

que es el valor del área del trapecio $A_2 A_3 B_3 B_2$ con signo más.

Después de atravesar la cuarta laminilla, el valor de $2\beta_3$ será igual al del área del trapecio $A_3 A_4 B_4 B_3$; y después de la quinta laminilla, $2\beta_4$ es el área del trapecio $A_4 A_5 B_5 B_4$ con signo más.

Cuando la vibración elíptica emerge de la sexta y última laminilla $2\alpha_5 > 270°$, y su coseno volverá á ser positivo, en cuyo caso

$$2\beta_5 = -(\delta_5 \cos 2\alpha_5 (K_6 + K_5));$$

valor igual al del área del trapecio $A_5 A_6 B_6 B_5$ con signo menos.

Siendo $\Sigma 2\beta_n = 2\beta + 2\beta_1 + 2\beta_2 + 2\beta_3 + 2\beta_4 + 2\beta_5$, sustituyendo en esta igualdad los valores de los términos del segundo miembro hallados anteriormente,

$$\Sigma 2\beta_n = (\text{área trapecio } A_2 A_3 B_3 B_2 + \text{área trapecio } A_3 A_4 B_4 B_3 + \\ + \text{área trapecio } A_4 A_5 B_5 B_4) - (\text{área trapecio } A A_1 B_1 O +$$

$$+ \text{área trapecio } A_1 A_2 B_2 B_1 + \text{área trapecio } A_5 A_6 O B_5) =$$
$$= \text{área polígono } B_2 A_2 A_3 A_4 A_5 B_5 - \text{área polígono } B_2 A_2 A_1 A_5 B_5 =$$
$$= \text{área polígono } A A_1 A_2 A_3 A_4 A_5.$$

Designando por S esa área,

$$\Sigma\, 2\beta_n = 2\, \Sigma \beta_n = S; \Sigma \beta_n = \frac{S}{2}.$$

Como $\Sigma \beta_n$ es la rotación total que imprime á la vibración rectilínea incidente su trayecto á través del paquete simétrico cerrado que hemos supuesto, y su valor se deduce del área del polígono $A A_1 A_2 A_3 A_4 A_5$, se denomina éste *polígono de la rotación.*

Si ε es el espesor del paquete simétrico cerrado, su poder rotatorio α será (64):

$$\alpha = \frac{\Sigma \beta_n}{\varepsilon} = \frac{S}{2\,\varepsilon}.$$

79. *Estructura teórica de los cristales de cuarzo, según Mallard.*— Según Mallard, los cristales de cuarzo están constituídos por pilas de paquetes simétricos cerrados de laminillas birrefringentes. Para formarse idea de cómo la estructura de un cristal presenta estrecha analogía con una pila de paquetes de laminillas birrefringentes, puédense representar los cristales de cuarzo como constituidos por moléculas cristalinas que posean la simetría monoclínica, pero susceptibles de asociarse en una red, cuyo plano reticular, perpendicular al eje vertical del cristal, tiene por malla un rombo de 120°. Esa red tendrá la simetría exagonal. Si suponemos que las moléculas cristalinas giran un ángulo de 120° alrededor del eje ternario de simetría del cuarzo, el plano reticular normal á él no cambiará de forma; y lo mismo sucederá continuando el giro otros 120°. De modo que, sin alteración del plano reticular, las moléculas pueden ocupar, por rotaciones de 120°, tres posiciones diferentes. Dichas moléculas no poseen más que un eje binario de simetría, perpendicular al ternario del cristal de cuarzo, y con aquél coincide un eje de elasticidad. Si en tres planos reticulares normales al eje ternario y consecutivos, las moléculas monoclínicas ocupan las tres posiciones antes indicadas, su conjunto constituirá un paquete simétrico ternario, cuyo ángulo de combinación será de 60°. El polígono de la rotación será

entonces un triángulo equilátero, y la mitad de su área medirá la rotación producida por el paquete ternario.

Si δ es la longitud del lado del triángulo equilátero, su área será:

$$S = \frac{\delta^2 \sqrt{3}}{4};$$

y la rotación

$$\frac{S}{2} = \frac{\delta^2 \sqrt{3}}{8}.$$

Designando por ε el espesor del paquete, su poder rotatorio es

$$\alpha = \frac{\delta^2 \sqrt{3}}{8\varepsilon}.$$

Se puede calcular el espesor ε del paquete conociendo δ, que es la diferencia de las anomalías contraídas por el rayo ordinario y el extraordinario al atravesar una laminilla de cuarzo de espesor $\frac{\varepsilon}{3}$.

Para calcular δ, sabemos que

$$\delta = \varphi - \psi = 2\pi \frac{r_0 - r_e}{\lambda} = -2\pi \frac{r_e - r_0}{\lambda}, \qquad (64)$$

siendo r_0, r_e los retardos que experimentan los rayos ordinario y extraordinario al atravesar la laminilla birrefringente de cuarzo (78).

Designemos por n'' el índice del rayo ordinario, y por n' el del extraordinario, siendo 1 el del aire; las velocidades de propagación son proporcionales á las inversas de esas cantidades (27). El rayo, cuyo índice de refracción es n', se propagará con una velocidad de $\frac{1}{n'}$, y en el tiempo que invierte en recorrer la unidad de espesor del medio birrefringente se hubiera propagado en el aire á una distancia x, cuyo valor se deduce de la siguiente proporción:

$$1 : \frac{1}{n'} : : x : 1; \quad x = \frac{1}{\frac{1}{n'}} = n';$$

luego el retardo para el espesor 1 será $n' - 1$, y para el espesor $\frac{\varepsilon}{3}$, dicho retardo alcanzará el valor

$$r_e = (n' - 1)\frac{\varepsilon}{3}.$$

De igual modo se demostraría que

$$r_0 = (n'' - 1)\frac{\varepsilon}{3};$$

y así

$$r_e - r_0 = (n' - 1 - n'' + 1)\frac{\varepsilon}{3} = (n' - n'')\frac{\varepsilon}{3};$$

llevando este valor á la fórmula (64):

$$\delta = -2\pi \frac{(n' - n'')\frac{\varepsilon}{3}}{\lambda} = -\frac{2\pi}{3\lambda}(n' - n'')\varepsilon;$$

$$\delta^2 = \frac{4\pi^2}{9\lambda^2}(n' - n'')^2 \varepsilon^2;$$

y como

$$\alpha = \frac{\delta^2 \sqrt{3}}{8\varepsilon},$$

sustituyendo el anterior valor de δ^2,

$$\alpha = \frac{4\pi^2 \sqrt{3}\,(n' - n'')^2 \varepsilon^2}{9\lambda^2 \times 8\varepsilon} = \frac{\pi^2 \sqrt{3}\,(n' - n'')^2 \varepsilon}{2 \times 3 \times 3\lambda^2} =$$

$$= \frac{1}{2 \times 3 \times \sqrt{3}} \cdot \frac{\pi^2}{\lambda^2}(n' - n'')^2 \varepsilon;$$

de donde se deduce:

$$\varepsilon = \frac{6\sqrt{3}\,\lambda^2 \alpha}{\pi^2 (n' - n'')^2}.$$

Supongamos que se emplea una luz monocromática de longitud de onda

$$\lambda = 0^{mm}, 589 \times 10^{-3};$$

siendo en el cuarzo,

$$n' - n'' = 0{,}009 = 0{,}9 \times 10^{-2};$$

y para la luz considerada,

$$\alpha = 21^{\circ}, 72;$$

y en arco, siendo el radio 1,

$$\alpha = 21{,}72 \times \frac{\pi}{180};$$

si se sustituyen estos valores en el anterior de ε,

$$\varepsilon = \frac{6\sqrt{3} \times (0{,}589)^2 \times 10^{-6} \times 21{,}72 \times 3{,}1416}{(3{,}1416)^2 \times 0{,}81 \times 10^{-4} \times 180} =$$

$$= 6\,\frac{\sqrt{3} \times (0{,}589)^2 \times 10^{-2} \times 21{,}72}{180 \times 3{,}1416 \times 0{,}81} = 0^{mm}, 001709 = 1^{\mu}, 709.$$

Siendo ε el espesor de cada paquete compuesto de 3 laminillas, el de cada una de éstas será:

$$\frac{\varepsilon}{3} = 0^{\mu}, 569,$$

cuyo valor es inferior al de la longitud de onda de la luz amarilla del sodio. El número de paquetes por milímetro de espesor es de 585.

La teoría sobre la estructura cristalina del cuarzo conduce también á la consecuencia siguiente. Si por una circunstancia cualquiera durante la cristalización, uno de los paquetes de laminillas

resulta que no es simétrico y cerrado, el polígono de la rotación no será cerrado, y, por consiguiente (fig. 52),

$$2\,Kq \gtrless 2\,K.$$

Si la vibración incidente en ese paquete era rectilínea, $K = 0$, y, por consiguiente, $Kq \gtrless 0$; es decir, la vibración emergente será elíptica, como se observa alguna vez en el cuarzo, desapareciendo los fenómenos ópticos que produce la polarización rotatoria.

80. *Explicación del fenónemo de que no se observe polarización rotatoria en los cristales biáxicos.*—Acostúmbrase á explicar esta notable particularidad diciendo que en los cristales biáxicos la birrefringencia ocultaria la polarización rotatoria, si pudiera ésta producirse; pero semejante explicación no tiene ningún sentido, porque los fenómenos que se producen en una lámina normal de cuarzo, empleando luz polarizada convergente, demuestran que, para los rayos que atraviesan la lámina con pequeña inclinación respecto al eje óptico, existe la polarización rotatoria, á pesar de que en esas direcciones hay también birrefringencia. Mallard, siguiendo su teoria sobre la estructura de los cristales de cuarzo, ha dado la siguiente explicación sobre la carencia de polarización rotatoria que caracteriza á los cristales biáxicos. Se atribuye la rotación del primitivo plano de polarización á la superposición de paquetes simétricos cerrados de laminillas birrefringentes muy delgadas, lo que equivale, según se ha explicado anteriormente para el cuarzo, á la superposición, según una misma fila vertical, de moléculas que presentan orientaciones diferentes y regularmente alternadas.

Para que las moléculas puedan tomar esas posiciones diferentes en un mismo edificio cristalino, es preciso que puedan girar alrededor de un eje determinado, sin que el sistema reticular cambie, por lo menos sensiblemente, porque el sistema reticular es el que determina la forma exterior del cristal. Es, pues, indispensable que la molécula pueda girar alrededor de un eje, que es de simetría para la red, pero no lo es para ella. En este supuesto, los ejes de la red no pueden ser sino binarios, ternarios, cuaternarios ó senarios, y si el eje alrededor del cual gira la molécula es de orden superior á 2, el cristal adquiere, por el apilamiento, regularmente alternado de las moléculas, un eje de simetría superior á 2, y pertenece á los sistemas tetragonal ó exagonal, es decir, será uniáxico. Si el eje de rotación de la molécula es solamente binario, el apilamiento de aqué-

llas producirá un cristal que no poseerá ningún eje de simetría superior á 2, y, por consiguiente, pertenecerá á los sistemas rómbico ó monoclínico, cuyos cristales son biáxicos; no se originará ninguna forma triclínica, pues las pertenecientes á este sistema carecen de ejes de simetría. Ahora bien, siendo el eje de rotación de las moléculas binario, no podrá haber sino dos orientaciones diferentes para ellas, formando sus ejes de elasticidad ángulos de 180°. El polígono de la rotación, cuya área es doble de la rotación (78), se convertirá en una línea recta, cuya superficie es nula y también la rotación. Por consiguiente, los cristales biáxicos que pueden formarse por el apilamiento de moléculas, que han girado alrededor de un eje binario de la red, no pueden estar dotados de polarización rotatoria.

SEGUNDO GRUPO DE SUSTANCIAS ACTIVAS

81. Comprende este grupo los cuerpos que poseen poder rotatorio en el estado cristalino y también en el amorfo (fundidos ó disueltos).

A este grupo pertenecen, hasta ahora, las siguientes sustancias: alcanfor de mático, de patchoulí y de las laurineas; tartrato de rubidio, tartrato de cesio y sulfato de estricnina (*). Ofrece en ellas interés comparar el poder rotatorio de los cristales con el del cuerpo en estado amorfo, bajo el mismo espesor. En este último estado se muestra sólo la acción ejercida por las moléculas aisladas, mientras que en los cristales á esa acción puede agregarse la correspondiente á una determinada estructura cristalina enantiomorfa. Si se presenta este caso, las dos acciones se sumarán ó restarán, según que sean del mismo ó de diferente signo.

1.— Alcanfor de mático ($C^{12}H^{20}O$).— El poder rotatorio de sus cristales exagonales, pertenecientes á la tetartoedría trapezoédrica enantiomorfa, fué descubierto por Hintze (**), que lo midió y también Traube, más tarde. Para una placa de un milímetro de espesor, obtuvieron los siguientes valores para el ángulo de rotación:

(*) Últimamente ha agregado á este grupo W. J. Pope (*Che-Soc.*, 69, 971), los cuerpos siguientes: Cis — π — ácido canfánico, $\overline{OC^8H^{13}}\langle{}^{CO}_{COOH}$ (Kipping, *Chem-Soc.*, 69, 943); y el trans-ácido canfotricarbónico, $C^7H^{11}(COOH)^3$; pero faltan todavía medidas de los ángulos de rotación.

(**) Hintze, *Pogg. Ann.* 157, 127 (1876).

Hintze $\alpha_{Li} = -1°,68$ $\alpha_{Na} = -2°,07$ $\alpha_{Tl} = -2°,47$.

Traube $\alpha_{Na} = -1°,81 = -1°,96 = -1°,86$.

Promedio: $\alpha_D = -1°,92$.

Hasta ahora no se han encontrado cristales dextrogiros.

El poder rotatorio de la sustancia, fundida á 94°, lo ha medido Traube valiéndose de un tubo de un decímetro de longitud, á las siguientes temperaturas:

Temperatura. — t	Angulo de rotación para l=1 decim.° — α_D	Densidad.	Rotación especifica. — $[\alpha]_D$
108°	— 26°, 29	0,924	— 28°, 45
115°	— 25°, 59	0,901	— 28°, 40
126°	— 24°, 74	0,874	— 28°, 32
135°	— 23°, 86	0,845	— 28°, 24

Puesto que la rotación específica disminuye con la elevación de la temperatura, se calcula que para la temperatura de 20°, que se adopta como normal para las medidas polarimétricas,

$$[\alpha]_D^{20°} = -29°, 1.$$

El mismo valor próximamente, — 28°, 7, obtuvo Traube con una disolución, á 10 por 100, de este alcanfor en cloroformo. Si se adopta el valor $[\alpha]_D = -29°$, éste representa el ángulo de rotación del alcanfor amorfo, bajo el espesor de 100 milímetros, y con una densidad ideal igual á 1. Al alcanfor cristalizado, cuyo peso específico á 15° es 1, 080, le corresponderá, con el peso específico 1, y bajo el mismo espesor de 100 milímetros, una rotación específica,

$$[\alpha]_D = -\frac{1°, 92}{1, 080} \times 100 = -178°.$$

Las rotaciones específicas del alcanfor amorfo y cristalizado, están, pues, en la relación de 29 : 178, y suponiendo que en este últi-

mo número está incluída la acción que ejercen las moléculas aisladas, la correspondiente á la estructura cristalina estará expresada por 178 — 29 = 149, siendo la proporción entre ambas de 1 á 5 próximamente.

2. *Alcanfor de patchoulí (C^{15} H^{26} O).*—Cristaliza en el sistema exagonal, y Traube (*) midió el ángulo de rotación que produce una lámina cristalina de un milímetro de espesor, que es $\alpha_D = -1°, 325$. Montgolfier (**) obtuvo para valor de la rotación específica de este alcanfor, fundido á 59°, $[\alpha]_D = -118°$ (á la temperatura ordinaria corresponde, próximamente, — 118°, 3); y, por último, en disoluciones alcohólicas, en las cuales la rotación específica disminuye á medida que la concentración es menor, se ha deducido para la sustancia activa pura el valor $[\alpha]_D = -124°, 5$. De esta última cifra se deduce, para un espesor de 1^{mm}, el valor de — 1°, 24. Para los cristales cuyo peso específico es 1, 051, según Gal, la rotación específica será:

$$[\alpha]_D = -\frac{1°, 325}{1, 051} = -1°, 26;$$

cantidad que difiere muy poco de la obtenida para la sustancia amorfa. Aquí se presenta, por consiguiente, el caso de que la acción rotatoria debida á la estructura cristalina es casi nula.

3. *Alcanfor de las lauríneas (C^{10} H^{16} O).*— Cristaliza, según Traube, en la tetartoedría trapezoédrica enantiomorfa del sistema exagonal, y hace girar el plano de polarización hacia la derecha, bajo el espesor de 1^{mm}, los siguientes ángulos, según Seherr-Thoss (***).

Luz blanca.	Raya B.	Raya D.	Amarillo medio.	Raya G.
0°, 875	0°, 455	0°, 65	0°, 73	1°, 818

Disolviendo este alcanfor en diferentes líquidos, resulta, para rotación específica máxima de la sustancia amorfa,

$$[\alpha]_D = +55°, 5.$$

(*) Traube: *Sitzungsber. d. Berliner Akad*, 1895, I, 195.
(**) Montgolfier: *Bull. soc. chim.* (2), 28, 414 (1877).
(***) Seherr-Thoss, *Zeitschr. f. Krystallog*, 23, 583 (1894).

Si se adopta 0, 998 para valor del peso específico del alcanfor amorfo, lo mismo que para el cristalizado, el ángulo de rotación para un espesor de 1^{mm} de aquél será:

$$\alpha_D = + \frac{55^\circ, 5}{100} \times 0, 998 = + 0^\circ, 553.$$

Este valor es muy poco menor que el indicado anteriormente para el alcanfor cristalizado $\alpha_D = 0^\circ, 65$; de modo que también en esta sustancia es muy pequeña la acción debida á la estructura cristalina.

4. *Dextrotartrato y levotartrato de rubidio* ($Rb^2 . C^4 H^4 O^6$).—Sus cristales pertenecen, según Traube, á la tetartoedría trapezoédrica del sistema exagonal. Wyrouboff (*), y más tarde Traube (**), han comprobado que los cristales obtenidos per medio del ácido dextrotártrico ordinario, son *levogiros*, y los que resultan empleando el ácido levotártrico, *dextrogiros*. Los ángulos de rotación medidos son:

Wyrouboff.	Tartrato preparado con el ácido dextrotártrico..	$\alpha_D = -10^\circ,7$.	Tartrato preparado con el acido levotártrico...	$\alpha_D = +10^\circ,5$.
Traube.	Idem............	$\alpha_D = -10^\circ,24$.	Idem......... .	$\alpha_D = +10^\circ,12$.

Si se disuelve un cristal levogiro en agua, la disolución es dextrogira y viceversa. La rotación específica disminuye cuando va siendo menor la concentración de la disolución, y esta variabilidad la ha expresado Rimbach (***), para una disolución dextrogira, por medio de la siguiente fórmula:

$$[\rho]_D^{20^\circ} = + 25,63 - 0, 06123\, q;$$

q, según es sabido (67), representa el tanto por ciento de agua.

Se ha deducido esa fórmula por medio de las observaciones efectuadas en disoluciones de concentración creciente, hasta llegar á

(*) Wyrouboff: *Journ. de Phys.* (3), 3, 451 (1894).
(**) Traube: *Sitzungsber. d. Berl. Akad.*, I, 195 (1895).
(***) Rimbach: *Zeitschr f. physik. Chem.*, 16, 671 (1895).

64, 5 por 100 de tartrato, y se puede, por consiguiente, considerar la constante 25, 63, con bastante seguridad, como expresión de la rotación específica de la sustancia en estado amorfo y sin agua. Teniendo en cuenta que el peso específico de la sal cristalizado es 2, 694, resultará, que en estado amorfo, con esa misma densidad, y bajo el espesor de 1^{mm}, el ángulo de rotación será

$$\alpha_D = + \frac{25,63}{100} \times 2,694 = + 0°,69.$$

Por lo que respecta al fenómeno de que la rotación de los cristales sea de diferente signo que la de su disolución, podría atribuirse aquél á la acción de las moléculas aisladas. Como veremos más adelante, el signo de la rotación depende de la concentración de la disolución. Así el ácido málico, el malato de sodio y el de bario son levogiros en disoluciones muy diluídas, y esa rotación hacia la izquierda va disminuyendo á medida que aumenta la concentración, se anula (en el ácido málico) en disoluciones á 34 por 100, y se convierte después en dextrogira; ésta se conserva hasta que la sustancia adquiere el estado sólido. El mismo fenómeno se observa en el ácido dextrotártico, cuya rotación específica, según Thomsen, está expresada por la siguiente fórmula

$$[\alpha]_D^{15°} = -1,265 + 0,1588\, q.$$

La inactividad corresponde á una disolución con 8 por 100 de agua, y la sal sin agua debe poseer rotación levogira, como ya observó Biot.

En los tartratos alcalinos no se observa ese cambio en el signo de la rotación, y aun en el de rubidio, se deduce de la anterior fórmula de Rimbach, que en los diversos grados de concentración de la disolución, ésta será siempre dextrogira, pues aunque q adquiera su valor máximo 100,

$$[\alpha]_D^{20°} = +25,63 - 6,123 = +19,507.$$

Puesto que en la disolución del tartrato de rubidio levogiro, de la cual nos ocupamos, la acción de las moléculas no es eficaz para pro-

ducir el cambio de sentido de la rotación, hay que admitir que la estructura de los cristales es la causa de que en ellos se invierta el signo de la polarización rotatoria.

Se puede así formular la hipótesis de que en el levotartrato de rubidio el valor del ángulo de rotación

$$\alpha_D = -10°, 24$$

es la suma algébrica de las siguientes rotaciones:

$\alpha_D = + \ 0°, 69$, debida á la acción de las moléculas; y
$\alpha_D = - 10°, 93$, correspondiente á la estructura cristalina.

La rotación cristalina sería de este modo de signo contrario á la de las moléculas y 16 veces mayor que ella.

Lo mismo puede decirse del dextrotartrato de rubidio.

5. *Sulfato de estricnina* ($(C^{21} H^{22} N^2 O^2)^2 H^2 S^4 O^4 + 6\, aq$).— En sus cristales tetragonales observó Des Cloizeaux, por primera vez, el poder rotatorio levogiro. Traube halló que

$$\alpha_D = -13{,}25, \text{ para 1 mm. de espesor.}$$

Las disoluciones son también levogiras.

Según Wyrouboff, el sulfato de estricnina no pertenece á las sustancias dotadas de poder rotatorio, y se le obtiene bajo dos formas: una tetragonal inactiva, y la otra constituida por un apilamiento de laminillas monoclínicas; en estos últimos cristales, la luz que los atraviesa resulta, en parte, polarizada elípticamente. Estos datos no concuerdan con los de Mallard, el cual hace constar que el sulfato de estricnina cristalizado á la temperatura de 40° próximamente, contiene 5 equivalentes de agua (Rammelsberg), y ofrece formas pertenecientes al sistema monoclínico, exentas de poder rotatorio; pero á la temperatura ordinaria cristaliza en el sistema tetragonal y contiene 6 equivalentes de agua (Rammelsberg). Esos cristales, que carecen de formas características de una meriedría enantiomorfa, presentan la polarización rotatoria levogira, y para el espesor de 1 mm.

$$\alpha_D = -9°{,}5.$$

Siendo el peso específico de los cristales 1,498, la rotación específica, para el espesor de 100 mm., resultará:

$$[\alpha]_D = - \frac{9^\circ,5}{1,498} \times 100 = - 634^\circ,1.$$

Para las disoluciones de sulfato de estricnina se ha hallado

$$[\alpha]_D = - 28^\circ,5,$$

cantidad que es 22 veces menor que la correspondiente á los cristales.

6. *Alumbre de amilamina.*—Le Bel indicó hace algunos años que esta sustancia posee la polarización rotatoria, lo mismo en estado cristalino que en el amorfo; pero, según Wyrouboff, lo que presentan sus cristales es una birrefringencia anómala, pero no poder rotatorio.

Hay que hacer notar que todas las sustancias que son activas en disolución y que cristalizan en los sistemas regular, tetragonal y exagonal, deberían ofrecer la polarización rotatoria en estado cristalino. La causa de que dicha propiedad haya sido observada hasta ahora en pocos casos, quizás sea debida á que el poder rotatorio de muchos cuerpos es demasiado débil para que pueda revelarse en placas, que deben ser bastante delgadas para que ofrezcan la homogeneidad y transparencia necesarias. Traube, en el alumbre de coniina-aluminio ($(C^8 H^{17} N)^2 H^2 SO^4 + Al^2 (SO^4)^3 + 24\, aq.$), y en el de coniina-hierro ($(C^8 H^{17} N)^2 H^2 SO^4 + Fe^2 (SO^4)^3 + 24\, aq.$), los cuales cristalizan en la tetartoedría enantiomorfa del sistema regular, no pudo observar el más pequeño vestigio de polarización rotatoria, aun formando una capa de 1 á 3 centímetros de espesor, por la superposición de sus octaedros completamente transparentes. En disolución acuosa son activas estas sustancias, aunque débilmente: en el primer alumbre, y con la concentración $c = 46$, resultó

$$[\alpha]_D = + 0^\circ,70;$$

y para el segundo, con $c = 66,8$,

$$[\alpha]_D = + 0^\circ,53.$$

TERCER GRUPO DE SUSTANCIAS ACTIVAS

82. Este tercer grupo comprende las sustancias que no son activas sino en estado amorfo. Las que se presenten naturalmente en estado sólido no ofrecerán la polarización rotatoria sin previa fusión, disolución ó vaporización.

Los cuerpos incluídos en este grupo son exclusivamente orgánicos y combinaciones del carbono, y la mayor parte productos de la vida vegetal ó animal, en cuyo caso, sólo presentan la forma dextrogira ó la levogira; pero no ambas á la vez. Por el contrario, las sustancias activas originadas por síntesis química pueden presentar las dos anteriores formas y aun la racémica.

Entre los cuerpos pertenecientes á este grupo son:

Sólo dextrogiros	286
Sólo levogiros	237
Dextrogiros ó levogiros	102
Racémicos	73
TOTAL	698

Hace veinte años no se conocían más que 300 cuerpos orgánicos dotados de poder rotatorio en estado amorfo.

83. *Asimetría molecular.* — En los líquidos activos, el poder rotatorio debe estar íntimamente relacionado con la asimetría de sus moléculas, puesto que la estructura enantiomorfa, de que debe estar dotado todo cuerpo activo (76), no puede resultar de una disposición especial de aquéllas en el seno del líquido. La experiencia demuestra, en efecto, que imprimiendo un movimiento giratorio continuo al líquido activo, de modo que cambien incesantemente las posiciones de sus moléculas, no se alteran ni el sentido ni la magnitud del poder rotatorio. Es preciso, por consiguiente, que la estructura enantiomorfa esté producida por la forma asimétrica de las moléculas.

Un líquido, cuyas moléculas activas tengan una forma simétrica de la de otras moléculas de la misma naturaleza química contenidas en otro líquido activo, estará dotado de poder rotatorio, pero de signo contrario al de este último.

Se concibe la coexistencia de moléculas asimétricas de la misma naturaleza química, pero de diferente forma, presentando entre

sí las mismas relaciones de simetría que dos poliedros conjugados enantiomorfos. Si en un líquido existe un número igual de ambas clases de moléculas, se producirá una compensación de efectos ópticos, y el medio será inactivo.

Si un cuerpo, compuesto de moléculas asimétricas de una sola clase, es susceptible de cristalizar, sus cristales serán también asimétricos ó pertenecerán á una meriedría enantiomorfa.—No se concibe, en efecto, que la reunión de elementos asimétricos pueda constituir un conjunto simétrico. La meriedría enantiomorfa se manifestará en esos cristales de un modo más ó menos claro por la distribución de las caras ó por las propiedades físicas; pero la ausencia de formas características de una meriedría enantiomorfa no puede invocarse en contra del anterior principio, pues ya se sabe que aquéllas faltan muchas veces en cristales pertenecientes á una meriedría de esa clase.

84. La relación geométrica necesaria que se acaba de indicar entre el poder rotatorio de los líquidos y la meriedría enantiomorfa de los cristales que en su seno pueden formarse, fué descubierta por Pasteur en el año 1848, en lo que se refiere al ácido tártrico.

El ácido tártrico común, en disolución, es dextrogiro; sus sales poseen también la polarización rotatoria, y todos estos cuerpos producen cristales biáxicos, meriédricos enantiomorfos, pertenecientes á los sistemas rómbico y monoclínico. Las facetas características de esas meriedrías varían de una sal á otra, pero en cada una están siempre dispuestas del mismo modo, y nunca pertenecen, en los cristales procedentes de una disolución activa, más que á una de las dos formas conjugadas.

En 1822 Kästner obtuvo de ciertos tártaros un ácido de igual composición química que el tártrico, pero inactivo, así como sus sales, que ha recibido los nombres de *ácido paratártrico, ácido racémico.* Examinando cristales de racemato doble de sodio y amonio, reconoció Pasteur en ellos la existencia de facetas meriédricas, pero observó, al mismo tiempo, que esos cristales eran de dos especies diferentes, producidos simultáneamente y en cantidades iguales: en los unos, las caras meriédricas pertenecen á una forma enantiomorfa derecha, y en los otros, á una forma enantiomorfa izquierda. Disolviéndolos juntos obtuvo un líquido inactivo; pero haciéndolo separadamente, resultaron dos líquidos activos de igual composición química, que hacían girar el plano de polarización ángulos iguales, pero el uno hacia la derecha y el otro en opuesto sentido. Del primero extrajo un ácido tártrico con las mismas propiedades que el

ordinario dextrogiro, y del otro un ácido tártrico, que no se diferenciaba del anterior sino por el sentido de su poder rotatorio, y que denominó *levogiro*.

Estos estudios, que han adquirido muy justa celebridad, demuestran de un modo indudable la existencia de dos ácidos tártricos conjugados, cuya mezcla en proporciones iguales produce el ácido racémico. En fin, Pasteur descubrió también una cuarta variedad, el *ácido tártrico inactivo*, exento de propiedades rotatorias, como el racémico, pero que produce cristales holoédricos y no puede desdoblarse, como él, en los antípodas ópticos. Para que eso suceda, es preciso que la molécula de ese ácido inactivo sea simétrica.

En el ácido málico y los malatos se encuentran fenómenos análogos: se conoce un ácido dextromálico, otro levomálico y un tercero inactivo, que lo mismo que el racémico, puede desdoblarse y debe ser considerado como producto de la mezcla, á partes iguales, de los dos primeros. Pasteur, por analogía con el ácido tártrico, admitió desde luego la existencia de un cuarto ácido málico inactivo, no desdoblable, pero según las investigaciones más recientes de Bremer, Anschütz y Van't Hoff, esa forma parece que no existe.

El ácido tártrico y el málico son, en lo que concierne á su asimetría molecular, los representantes de dos clases muy numerosas de cuerpos orgánicos, que son susceptibles de presentarse, los unos bajo las cuatro variedades derecha, izquierda, inactiva que puede desdoblarse é inactiva no susceptible de desdoblarse; y los otros bajo las tres primeras formas solamente. Se debe advertir, sin embargo, que en muchos de esos cuerpos que no han sido todavía producidos artificialmente por síntesis, no se conoce más que una de las dos formas activas.

85. *Carbono asimétrico.* — Para explicar los hechos que anteriormente hemos resumido con brevedad, J. A. Le Bel y J. H. Van't Hoff propusieron, casi simultáneamente, en 1874, una hipótesis muy sencilla, fundamento de la moderna estereoquímica, y que los trabajos posteriores parecen confirmar en todas sus consecuencias.

Se sabe que el carbono es un cuerpo tetravalente, y que un átomo de ese cuerpo simple puede combinarse con cuatro átomos ó radicales, de los cuales cada uno satura una de sus cuatro valorías. Puede representarse esquemáticamente la molécula de un cuerpo que contiene carbono bajo la forma de un tetraedro regular, cuyo centro de figura ocupa el átomo de carbono *C*, y en sus cuatro vértices están colocados los radicales monoatómicos R_1, R_2, R_3, R_4, unidos al carbono (fig. 53). Si se construye la molécula simétrica

con respecto al plano *MM*, se ve que, en el caso de que los cuatro radicales sean diferentes, los dos tetraedos conjugados no pueden superponerse porque carecen de centro y de planos de simetría (71). Esas dos moléculas, absolutamente iguales en cuanto á su naturaleza química, son, pues, enantiomorfas ó asimétricas, y si una de ellas produce la polarización rotatoria en un sentido, la otra la originará en el opuesto. A ese átomo de carbono *C*, combinado á cua-

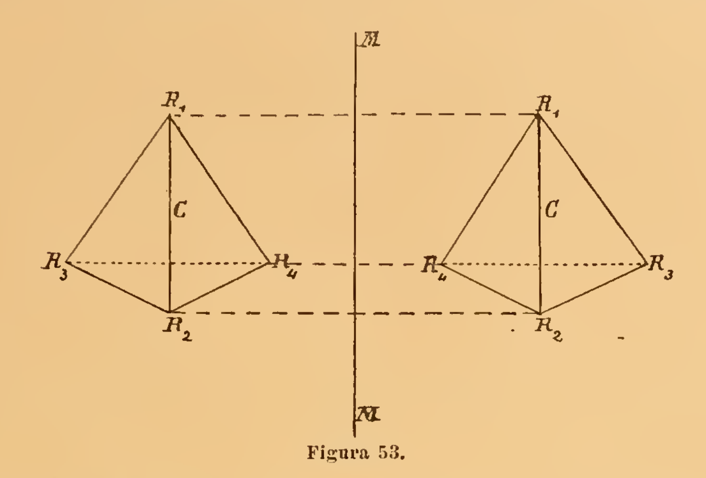


Figura 53.

tro radicales *diferentes* han designado Le Bel y Van't Hoff con el nombre de *carbono asimétrico*, demostrando:

1.° Que en todos los cuerpos orgánicos que en estado amorfo poseen el poder rotatorio, las reacciones químicas prueban la existencia en su molécula de uno ó de varios átomos de carbono asimétrico.

2.° Que, si por una reacción apropiada se consigue la igualdad de dos de los radicales *R* de la molécula de un cuerpo activo, compuesta de un carbono asimétrico, desaparece la polarización rotatoria, puesto que la molécula adquiere un plano de simetría, y deja de ser asimétrica, cuya circunstancia es la causa de la actividad óptica.

La recíproca del primer principio, esto es, que todas las sustancias que posean un carbono asimétrico han de ser necesariamente activas, no es cierta, como ya hizo observar Van't Hoff, pues existe un gran número de combinaciones de carbono asimétrico que no ejercen acción rotatoria sobre la luz polarizada.

Si la molécula contiene un solo carbono asimétrico, se está en el caso del ácido málico y de los cuerpos análogos. Se concibe la existencia de dos ácidos málicos isómeros, cuyas moléculas están repre-

sentadas en la figura 54, y que difieren solamente por el signo del poder rotatorio. Si se mezclan ambos en proporciones iguales, se originará la forma racémica, que puede desdoblarse. La acción del áci-

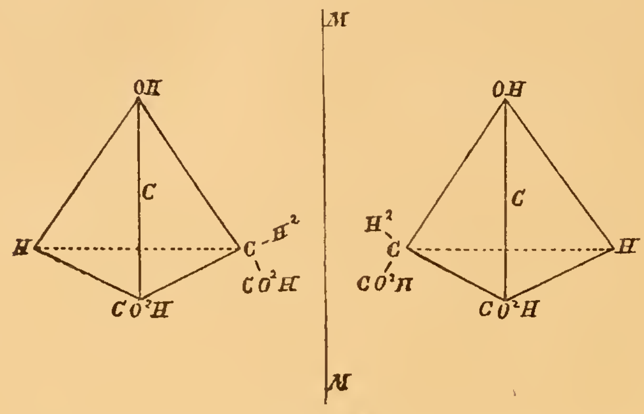


Figura 54.

do iodhídrico transforma el radical *HO* en *H*, originándose el ácido succínico, que es inactivo porque su molécula es simétrica al tener dos radicales iguales unidos al carbono.

En el ácido tártrico, la molécula contiene dos carbonos asimétri-

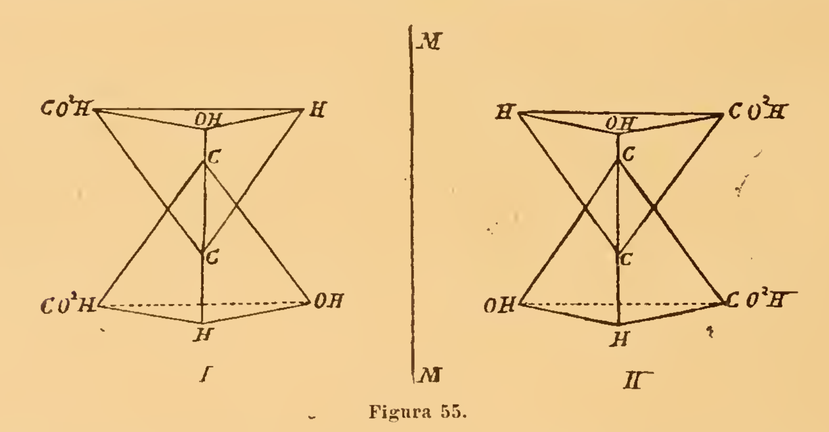


Figura 55.

cos con *enlace simple*, lo que quiere decir que los dos átomos de carbono no cambian entre sí más que una valoría. Dicha molécula puede representarse esquemáticamente por dos tetraedros que se compenetran, de modo que el centro de figura de cada uno coincide con un vértice del otro (fig. 55). Los otros tres vértices de cada tetraedro están ocupados por los radicales *H*, *OH* y *COOH*. Ahora bien, se

pueden suponer dos disposiciones de esos radicales. La primera (figura 55, *I*) produce una molécula asimétrica que corresponde á uno de los dos ácidos tártricos activos. La segunda (fig. 55, *II*) es simétrica de la primera con respecto al plano *MM*, y corresponde al ácido tártrico, de poder rotatorio contrario al del anterior. Otra colocación de los tres radicales antedichos, en los vértices de los tetraedros, representa la figura 56. Esa molécula esquemática no es asimétrica, porque posee el plano de simetria cuya traza sobre el de la figura es la recta *SS*, y corresponde al ácido tártrico inactivo, no susceptible de desdoblarse.

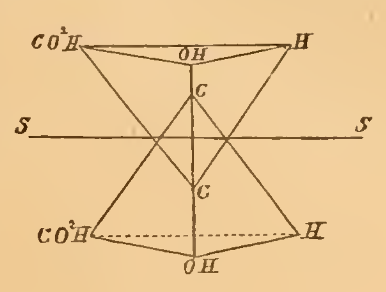


Figura 56.

Para evitar el empleo de figuras en perspectiva en la representación de las moléculas esquemáticas de los compuestos en que entran uno ó dos carbonos asimétricos, se emplean ya en estereoquímica las llamadas *fórmulas de proyección*, que pueden sustituir á aquéllas perfectamente.

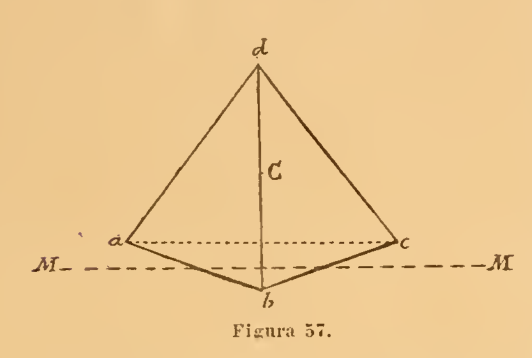


Figura 57.

Se obtienen del modo siguiente: En el caso de un solo carbono asimétrico (fig. 57), se hace pasar un plano por el centro *C* del tetraedro, que sea perpendicular á la cara *abc;* sobre ese plano se proyectan los vértices *a*, *c*, *d*, y sobre la cara *abc* el centro *C;* se rebate después dicha cara *abc* sobre el plano de proyección, sirviendo de eje de giro la recta *MM*, que es la intersección de ambos planos, y de modo que el vértice *b* quede por debajo de la linea *MM*, después del rebatimiento.

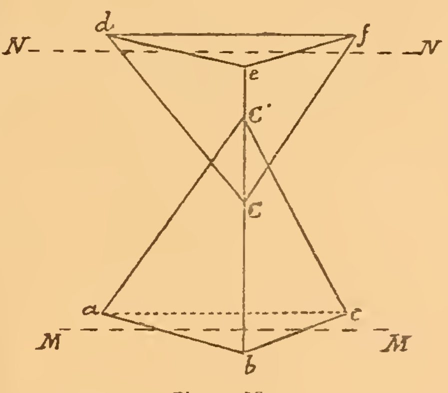


Figura 58.

Cuando existen dos carbonos asimétricos, el procedimiento es aná-

logo al anterior. Por los centros C, C' de los tetraedros (fig. 58) se hace pasar un plano que sea perpendicular á las caras *abc*, *def*, y sobre él se proyectan los vértices *a*, *c*, *d*, *f*; se proyectan igualmente, el centro C sobre la cara *abc*, y el C', sobre la *def*; y, por último, se rebaten sobre el plano de proyección las caras *abc* y *def*; haciéndolas girar, respectivamente, alrededor de las rectas *MM*, *NN*, que son sus intersecciones con el plano de proyección, y efectuando esos giros de manera que el vértice *b* quede por debajo de la línea *MM*, y el *e*, sobre la *NN*.

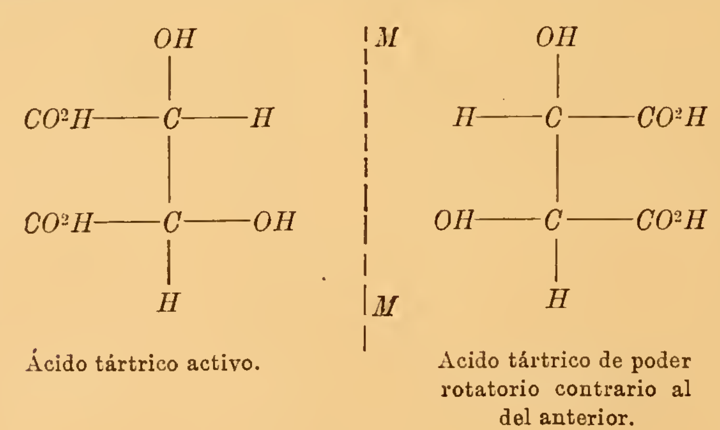
De este modo, las fórmulas de proyección de las sustancias anteriormente citadas, serán:

```
        OH                 | M          OH
        |                  |            |
        |        H²        |    H²      |
        |       /          |      \     |
H ——— C ——— C             |       C ——— C ——— H
        |       \          |      /     |
        |        CO² H     |   HO²C     |
      C'O² H               | M        CO²H
```

Acido málico activo.

Ácido málico de poder rotatorio contrario al del anterior.

Las anteriores fórmulas indican perfectamente que las moléculas son simétricas con respecto al plano *MM*, y que cada una de ellas es asimétrica.

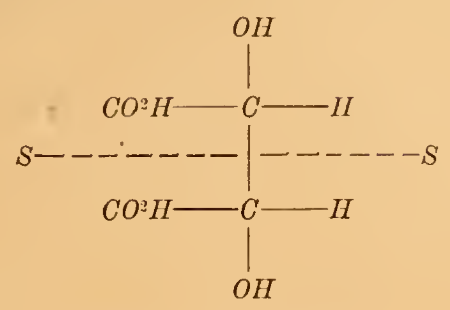


Ácido tártrico activo.

Acido tártrico de poder rotatorio contrario al del anterior.

Las fórmulas de proyección dejan también reconocer aquí que las

dos moléculas son simétricas con respecto al plano *MM*, y cada una por sí, asimétrica.



Ácido tártrico inactivo
no desdoblable.

Lo mismo que en la figura en perspectiva, se ve en la anterior fórmula de proyección que la molécula del ácido tártrico inactivo tiene el plano de simetría *SS*, y que, por consiguiente, no es asimétrica.

86. *Producto de asimetría.*—En una molécula asimétrica compuesta del átomo de carbono *C*, unido á los radicales R_1, R_2, R_3, R_4, la naturaleza de éstos debe evidentemente ejercer una determinada influencia sobre la magnitud del poder rotatorio. Pero en una misma serie de derivados activos, esa constante óptica puede variar considerablemente, hasta cambiar de signo, cuando se pasa de un cuerpo á otro muy próximo. Así, por ejemplo, el éter metílico del ácido diacetil tártrico es levogiro, mientras que el éter etílico del mismo ácido es dextrogiro.

Crum-Brown y Guye indicaron en 1890, con independencia uno de otro, las relaciones que existen entre el poder rotatorio y la naturaleza de los radicales unidos al carbono asimétrico. El primero asigna á cada radical una función, dependiente, entre otras cosas, de la temperatura, naturaleza del disolvente, etc. La forma de esa función debe ser establecida experimentalmente; el producto de las diferencias entre esas funciones determina el poder rotatorio.

Guye llega á un producto análogo, por las siguientes consideraciones. Si se designan por d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6 las distancias desde el centro de gravedad del esquema tetraédrico á los 6 planos de simetría del tetraedro regular fundamental, el producto de esas seis distancias, denominado *producto de asimetría*, debe expresar la magnitud y el sentido del poder rotatorio; el sentido depende del signo del producto, el cual está determinado por el de los factores, los

cuales son positivos ó negativos, según que las longitudes d_1, d_2...., se cuenten á la derecha ó á la izquierda de los respectivos planos de simetría.

Explanaremos más estas ideas, extractándolas de los trabajos originales de Guye.

Consideremos el tetraedro *adhl* (fig. 59), una de cuyas caras coincide con el plano de la figura; sus vértices están ocupados por los radicales R_1, R_2, R_3, R_4, y su centro de figura por el carbono C. Aplicados los pesos moleculares p_1, p_2, p_3, p_4 de aquellos radicales á los vértices respectivos del tetraedro, el punto de aplicación de la resultante de esas cuatro fuerzas paralelas se llama *centro de gravedad del esquema tetraédrico*. Si dichos pesos son desiguales, el centro de gravedad no coincidirá con el de figura del tetraedro. Supongamos este último caso: en la figura 59 el plano de simetría que pasa por la arista *hl* y el punto medio *b* de la arista opuesta *ad* es perpendicular á esta arista, por tratarse de un tetraedro regular. Hallando la resultante de las fuerzas paralelas p_1, p_2, su punto de aplicación *c* estará más cerca de *d* que de *a*, si $p_1 > p_2$. La resultante de las fuerzas paralelas p_3, p_4, tendrá su punto de aplicación en *e*, más cerca de *h* que de *l*, si $p_3 > p_4$. La resultante de esas dos resultantes tiene su punto de aplicación en *f*, más cerca del punto *c* que del *e* en el caso de que $p_1 + p_2 > p_3 + p_4$. Dicho punto *f* es el centro de gravedad del esquema tetraédrico, y la perpendicular *fi* al plano de simetría *hb* es la distancia d_1. La recta *fi* está contenida en el plano del triángulo *bce*, porque ese plano es perpendicular al de simetría *hb* por contener á la recta *bc* que es normal á dicho plano de simetría. Si se conviene en contar como positivas las distancias situadas á la derecha de un observador, que colocándose en el vértice del tetraedro por donde pasa un plano de si-

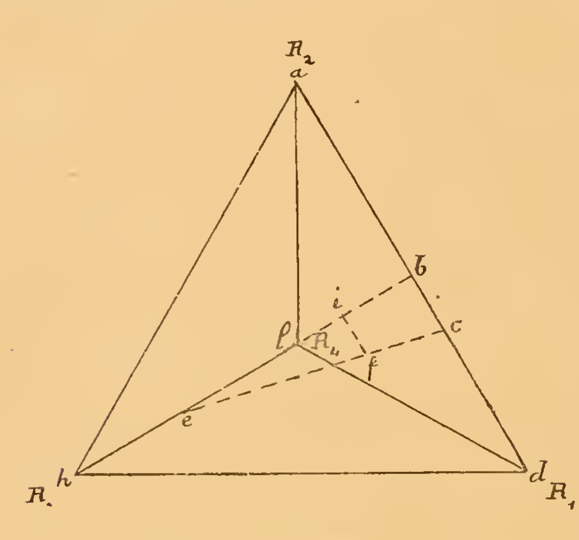


Figura 59.

metría, mira al punto medio de la arista opuesta, y negativas, á las situadas á la izquierda, la distancia d_1 será positiva en la figura 59, para lo cual se ha supuesto

$$p_1 > p_2 > p_3 > p_4 .$$

Para calcular la distancia d_1, se establecen las siguientes proporciones, de conformidad con las reglas de composición de fuerzas paralelas:

$$ac : cd :: p_1 : p_2 ; \quad ac + cd = ad : ac - cd = bc :: p_1 + p_2 : p_1 - p_2 ;$$

despejando bc;

$$bc = ad \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2} .$$

Hemos supuesto que el punto de aplicación de la resultante de las fuerzas paralelas p_3, p_4 es el e, y en ese caso se obtendrán las siguientes proporciones:

$$ef : fc :: p_1 + p_2 : p_3 + p_4 ; \quad ef + fc : ef :: p_1 + p_2 + p_3 + p_4 : p_1 + p_2 .$$

Siendo fi paralela á bc, por estar ambas rectas contenidas en un plano y ser perpendiculares al plano de simetría hb, los triángulos ebc y efi serán semejantes, y, por consiguiente:

$$ef + fc : ef :: bc : fi ;$$

y en virtud de la proporción anterior:

$$bc : fi :: p_1 + p_2 + p_3 + p_4 : p_1 + p_2 ;$$

$$fi = bc \frac{p_1 + p_2}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4} .$$

Sustituyendo el valor de bc hallado anteriormente,

$$fi = d_1 = ad \frac{(p_1 - p_2)(p_1 + p_2)}{(p_1 + p_2 + p_3 + p_4)(p_1 + p_2)} = ad \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4} ;$$

De igual modo se determinarían los valores de d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, que serán los siguientes:

$$d_2 = hd \frac{p_1 - p_3}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4}; \quad d_3 = ld \frac{p_1 - p_4}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4};$$

$$d_4 = ah \frac{p_2 - p_3}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4}; \quad d_5 = al \frac{p_2 - p_4}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4};$$

$$d_6 = hl \frac{p_3 - p_4}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4}.$$

Como todas las aristas del tetraedro son iguales, designando su magnitud común por M, el valor P, del producto de asimetría, $d_1 \times d_2 \times d_3 \times d_4 \times d_5 \times d_6$, será:

$$P = \left(\frac{M}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4}\right)^6$$

$$[(p_1 - p_2)(p_1 - p_3)(p_1 - p_4)(p_2 - p_3)(p_2 - p_4)(p_3 - p_4)].$$

Cualquiera que sea el signo de

$$\frac{M}{p_1 + p_2 + p_3 + p_4}$$

su sexta potencia será positiva, de modo que el signo de P depende del que tenga el segundo factor de la anterior expresión. Si en él los factores parciales negativos son en número par, el valor de P será positivo, y si en número impar, negativo.

Para la deducción del anterior valor del producto de asimetría se ha supuesto que las masas de los radicales R_1, R_2, R_3, R_4 que saturan al carbono asimétrico, están concentradas en los vértices de un tetraedro regular; pero si se quiere tener en cuenta que los diversos radicales de un carbono asimétrico están á distancias diferentes del centro de figura del átomo de carbono, y, por consiguiente, que sus masas obran sobre brazos de palanca que no son iguales; si además han de considerarse las atracciones y repulsiones que ejercen unas masas sobre otras, las cuales determinan desplazamientos de las mismas de sus posiciones normales, la expresión algébrica del pro-

ducto de asimetría revestirá una forma bastante complicada, pues deberá ser función de las cuatro masas, de los cuatro brazos de palanca y de los doce ángulos que fijan en el espacio las direcciones de esos cuatro brazos de palanca. Esto equivale á decir, que en el estado actual de nuestros conocimientos, esa fórmula no puede ser todavía comprobada experimentalmente. Puede, sin embargo, emplearse para comprobaciones de orden puramente cualitativo, resultando las siguientes consecuencias:

1.ª Si dos radicales se hacen iguales, es decir, si el cuerpo $CR_1R_2R_3R_4$ se transformara en el de molécula simétrica $CR_1R_2R_3R_3$, las cantidades p_3, p_4, serán iguales, y, por consiguiente, $P = o$, con lo cual desaparece el poder rotatorio, lo que confirma la experiencia.

2.ª Si se supone un cuerpo, para el cual se verifiquen las siguientes desigualdades

$$p_1 > p_2 > p_3 > p_4,$$

y se efectúan determinadas sustituciones que produzcan el efecto de cambiar p_1 en p'_1, pero verificándose siempre que

$$p'_1 > p_2 > p_3 > p_4,$$

el signo del producto de asimetría no cambiará, y todos esos derivados serán ópticamente del mismo signo que el cuerpo primitivo.

Se conocen, por ejemplo, más de 40 derivados del cloruro de amilo dextrogiro, cuya formula de proyección es:

H-$p_4 = 1$

CH^3 —— C —— CH^2Cl

$p_3 = 15$ $p_1 = 49,5$

C^2H^5

$p_2 = 29.$

Esos derivados se obtienen sustituyendo el radical CH^2Cl por otros de mayor peso molecular que el de C^2H^5, y todos son dextrogiros.

3.ª En un cuerpo activo para el cual

$$p_1 > p_2;\quad p_1 > p_3;\quad p_1 > p_4;\quad p_2 > p_3;\quad p_2 > p_4;\quad p_3 > p_4;$$

si se reemplaza p_2 por p'_2, de manera que se altere una sola de las anteriores desigualdades, variará el signo del segundo factor del valor de P, y, por consiguiente, el poder rotatorio del cuerpo derivado cambiará también de signo. Sucederá lo mismo si se reemplazan p_1 por p'_1; y p_2 por p'_2, verificándose las siguientes desigualdades:

$$p'_1 < p'_2;\quad p'_1 > p_3;\quad p'_1 > p_4;\quad p'_2 > p_3;\quad p'_2 > p_4;\quad p_3 > p_4.$$

Este último caso se realiza cuando se transforma, por ejemplo, el dextrotartrato de etilo en dibutiriltartrato de etilo, el cual debe ser levogiro, según lo que precede, y así sucede en efecto.

Estos cambios de signo, que se pueden prever, se han observado en la serie de los éteres tártricos, según resulta del importante trabajo llevado á cabo recientemente por Freundler (*), para completar el estudio de dichos éteres.

4.ª Si se reemplaza p_3 por $p'_3 > p_1$, las 6 desigualdades se convertirán en las siguientes:

$$p_1 > p_2;\quad p_1 < p'_3;\quad p_1 > p_4;\quad p_2 < p'_3;\quad p_2 > p_4;\quad p'_3 > p_4.$$

En la fórmula del producto de asimetría cambiarán de signo dos factores, y, por consiguiente, no se alterará el del producto.

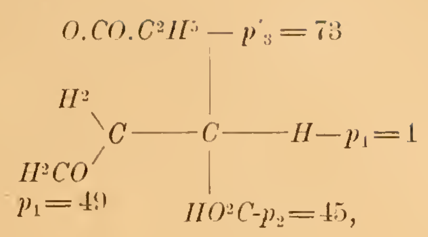
Acontece eso cuando se transforma el ácido levomálico

```
                    HO·p₃=17
                      |
       H²             |
         \C ———— C ———— H—p₁=1
         /            |
    HO²C              |
    p₁=49          HO²C-p₂=45
```

(*) Freundler: *Bulletin de la Soc. Chim.* (3), t. II, 305 y 306 (1894); *Thèse*, París (1894); *Ann. Chim. Phys.* (1894-95).

Véase también Pictet: *Arch. sc. phys. nat.*, Genève (1881).

en ácido propionilmálico



ó el malato de etilo en benzoilmalato de etilo. Estos derivados deben ser levogiros, y así lo comprueba, *a posteriori*, la experiencia.

5.ª Refiriéndonos á la fórmula del producto de asimetría, consideremos el caso en que se estudiara una serie de éteres homólogos de un alcohol ó de un ácido activo, obtenidos reemplazando el radical más pesado, p_1, por otros, p'_1, p''_1, p'''_1, cada vez de mayor peso molecular. Todos esos derivados poseerán poder rotatorio del mismo signo, según se desprende de la segunda consecuencia. Parece, además, á primera vista, que los poderes rotatorios irán creciendo continuamente, y sin embargo, no puede suceder así, porque, si bien los tres factores $(p_1 - p_2)$, $(p_1 - p_3)$, $(p_1 - p_4)$ crecen á medida que lo hace p_1, lo mismo le pasará al denominador del primer factor del valor de P, que es

$$\frac{M^6}{(p_1 + p_2 + p_3 + p_4)^6},$$

cuyo denominador está elevado á la sexta potencia. No obstante, para valores muy grandes de p_1, con respecto á los cuales puedan despreciarse los de M, p_2, p_3, p_4, el valor de P tenderá hacia el límite

$$P = \frac{p_1{}^3}{p_1{}^6} = \frac{1}{p_{13}} = 0.$$

El valor del poder rotatorio debe, pues, pasar por un máximo. La experiencia confirma, efectivamente, esta previsión: la existencia de ese máximo ha sido demostrada, hasta ahora, en los éteres del ácido valérico (Guye y Chavanne), en los del ácido glicérico (Frankland y Mac Gregor), en los del ácido láctico (Le Bel), en los del alcohol amílico secundario (Le Bel), en los óxidos mixtos del alcohol amílico primario activo y en los éteres grasos de este último (Guye

y Chavanne), en los carburos saturados que contienen el radical amilo activo (Welt), en los éteres del ácido α — oxibutírico activo (Guye y Jordan) (*).

Entre todas las propiedades físico-químicas que se han estudiado en los cuerpos de las series homólogas, ninguna ha dado lugar á la comprobación de la existencia de un máximo. Los puntos de ebullición, las densidades, las energías refractivas moleculares, las rotaciones magnéticas, los calóricos específicos, etc., presentan una marcha constantemente creciente ó asintótica. El poder rotatorio de los cuerpos homólogos ofrece, pues, el primer ejemplo de un máximo. Es interesante que este hecho haya podido ser previsto por medio de la fórmula del producto de asimetría.

Si esa fórmula simplificada, tal como se ha deducido anteriormente, permite darse cabal cuenta de un cierto número de observaciones, es, desgraciadamente, insuficiente en muchos casos. Por ejemplo, si los pesos moleculares de dos radicales son iguales, el poder rotatorio debería ser nulo, y, sin embargo, numerosos ejemplos demuestran lo contrario. Sábese, por otra parte, que algunos cuerpos isómeros, de estructura muy análoga, no poseen el mismo poder rotatorio (**); los estudios experimentales de Le Bel (***) han probado que los derivados halógenos constituyen una excepción á las reglas enunciadas anteriormente. Otras excepciones del mismo género se han indicado después por Frankland y Mac Gregor, Guye y Jordan, y por Walden. La hipótesis de que las masas están concentradas en los cuatro vértices de un tetraedro regular es, evidentemente, sobrado sencilla y no se acomoda completamente á los hechos. Sería preciso, según se ha hecho observar anteriormente, tener en cuenta los brazos de palanca y las deformaciones angulares; pero los datos experimentales no suministran todavía los medios de evaluar esos elementos, y el estudio de los casos excepcionales debe, forzosamente, aplazarse.

Las consideraciones precedentes se refieren á los cuerpos cuya molécula posee un solo carbono asimétrico, ó varios idénticos, como el ácido tártrico. En los compuestos de varios carbonos asimétricos distintos, los efectos ópticos de éstos se suman. Se han emprendido

---

(*) Véase un resumen de estas observaciones.— Guye et Chavanne: *Arch. Sc. phys. nat.* (1895).

(**) Véanse, entre otras, las investigaciones de Goldschmidt y Freundt: *Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. 14, pág. 3 (1894).

(***) Le Bel: *Bull. d. la Soc. Chim.* (3), t. 9, pág. 674.

varias experiencias (*) para investigar la ley que rige á esta superposición de efectos. Examinados, hasta ahora, solamente los casos más sencillos, parecen obedecer á los siguientes principios:

1.° *Principio de la independencia de los efectos ópticos de los carbonos asimétricos.*— En una molécula que contenga varios carbonos asimétricos, cada uno obra como si todo el resto de la molécula fuera inactivo.

2.° *Principio de la suma algébrica.*—Los efectos de los diversos carbonos asimétricos en una misma molécula se suman algébricamente.

De los anteriores principios se puede deducir la siguiente consecuencia:

El poder rotatorio de un cuerpo compuesto de varios carbonos asimétricos se obtiene evaluando el efecto óptico de cada uno, como si todo el resto de la molécula fuera inactivo, y efectuando después la suma algébrica de dichos efectos.

87. *Poder rotatorio de los vapores de las sustancias líquidas activas.* Si en las sustancias líquidas activas la causa de la rotación que imprimen al plano primitivo de polarización reside en la asimetría de las moléculas, dicha propiedad subsistirá cuando aquéllas pasen al estado de vapor. Esta comprobación la efectuó Biot en el año 1817, por medio de sus observaciones sobre el poder rotatorio de los vapores. En 1864 repitió estas observaciones Gernez, el cual, valiéndose de aparatos más perfeccionados que los de Biot, determinó el poder rotatorio de muchas sustancias activas, á temperaturas crecientes, en estado liquido primero, y después en el de vapor. Las observaciones más completas se refieren á la esencia de trementina (—) y al alcanfor (+), y sus resultados figuran en el siguiente cuadro:

Estado de la sustancia.	Temperatura.	Peso específico referido al agua.	Angulos de rotación medidos. — a	Longitud de los tubos en decímetros. — l	Rotación específica. — $[a] = \frac{a}{l \cdot d}$.
		Esencia de trementina levogira.			
Líquido...	11°	0,8712	— 15°, 97	0,5018	— 36°, 53
	98°	0,7996	— 14°, 47	0,50215	— 36°, 04
	154°	0,7505	— 13°, 50	0,50237	— 35°, 81
Vapor.....	168°	0,003987	— 5°, 76	40,61	— 35°, 49

Densidad de los vapores á 168°, medida = 4,981 (con respecto al aire).
Idem íd. íd., teórica = 4,700

(*) Guye et Gautier: *Comptes rendus* (1894), t. 118, págs. 740 y 954; *Bull. Soc. chim* (3), pág. 403, 11, pág. 1.170; 13, pág. 457.

Estado de la sustancia.	Temperatura.	Peso específico referido al agua.	Angulos de rotación medidos. — a	Longitud de los tubos en decímetros. — l	Rotación específica. — $[a] = \frac{a}{l.d}$.
			Alcanfor dextrogiro.		
Fundido..	204°	0,812	+ 31°, 46	0,5509	+ 70°, 33
Vapor....	220°	0003843	+ 10°, 98	40,63	+ 70°, 31

Densidad de los vapores á 220°, medida = 5,369 (con respecto al aire)
Idem íd. · íd., teórica = 5,252.

La densidad de los vapores á la temperatura de la experiencia concuerda bastante exactamente con la teórica, y, por consiguiente, sobre la luz polarizada no obran sino moléculas aisladas, no grupos de ellas, y como la rotación específica correspondiente al cuerpo en estado líquido se ha conservado casi exactamente al pasar al de vapor, prueba esta circunstancia, de un modo convincente, que la actividad óptica es debida exclusivamente á la molécula química, y dentro de ella, á la disposición especial de los átomos ó de los radi·cales de que se compone.

V. — Estudio general sobre la dispersión rotatoria.

88. Dejando para el capítulo correspondiente de este trabajo la descripción de los métodos y aparatos empleados para la determinación de la dispersión rotatoria de las sustancias activas, nos ocuparemos actualmente, de un modo general, de las consecuencias que se deducen de las observaciones practicadas respecto al particular.

Iniciadas por Biot, á principios del pasado siglo, esas observaciones le condujeron al establecimiento de la siguiente ley experimental, con respecto al cuarzo:

«El ángulo de rotación crece en razón inversa del cuadrado de la longitud de onda de la luz empleada».

Sin embargo, las investigaciones posteriores, efectuadas con más precisión que las de Biot, han demostrado que el ángulo de rotación de una sustancia activa no puede expresarse por la fórmula

$$a = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (65);$$

y Boltzmann ha deducido (*), como más aproximada, la siguiente:

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} \quad (66);$$

Se expresa todavía mejor la ley de la dispersión rotatoria por medio de la siguiente fórmula de Lommel (**), deducida teóricamente

$$\alpha = \frac{a}{\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2}; \qquad (67)$$

la cual contiene las dos constantes a, λ_0.

Para hallar los valores de las constantes de las fórmulas (66) y (67), se miden los ángulos de rotación de una determinada sustancia,

$$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots..$$

producidos por luces homogéneas de longitudes de onda conocidas,

$$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \ldots..$$

Por medio de dos valores de α se pueden calcular los de A y B, en la fórmula (66), del modo siguiente:

Para los valores conocidos α_1, α_2, se obtiene en dicha fórmula:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{A}{\lambda_1^2} + \frac{B}{\lambda_1^4} \\ \alpha_2 &= \frac{A}{\lambda_2^2} + \frac{B}{\lambda_2^4} \end{aligned}\right\}$$

Multiplicando la primera ecuación por λ_1^4,

$$\alpha_1 \lambda_1^4 = A \lambda_1^2 + B; \quad B = \alpha_1 \lambda_1^4 - A \lambda_1^2$$

(*) Boltzmann: *Pogg. Ann.* Jubelbd, pág. 128 (1874).

(**) Lommel: *Theorie der Drehung der Polarisationsebene Wied. Ann.*, 14, 523 (1881).

De la segunda ecuación se obtiene de igual modo:

$$B = \alpha_2 \lambda_2^4 - A \lambda_2^2.$$

Igualando los segundos miembros:

$$\alpha_1 \lambda_1^4 - A \lambda_1^2 = \alpha_2 \lambda_2^4 - A \lambda_2^2; \ \alpha_1 \lambda_1^4 - \alpha_2 \lambda_2^4 = A (\lambda_1^2 - \lambda_2^2);$$

$$A = \frac{\alpha_1 \lambda_1^4 - \alpha_2 \lambda_2^4}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2};$$

dividiendo el numerador y el denominador por $\lambda_1^4 \lambda_2^4$,

$$A = \frac{\frac{\alpha_1}{\lambda_2^4} - \frac{\alpha_2}{\lambda_1^4}}{\frac{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}{\lambda_1^4 \lambda_2^4}} = \frac{\frac{\alpha_1}{\lambda_2^4} - \frac{\alpha_2}{\lambda_1^4}}{\frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^4} - \frac{1}{\lambda_2^2 \lambda_1^4}}. \qquad (68)$$

Se hallaría de modo análogo que

$$B = \frac{\frac{\alpha_1}{\lambda_2^2} - \frac{\alpha_2}{\lambda_1^2}}{\frac{1}{\lambda_1^4 \lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^4}}. \qquad (69)$$

Con un nuevo par de valores de α, y aplicando las fórmulas anteriores, se obtendrán otros nuevos de A, B, y así sucesivamente. Como valores definitivos de esas constantes se pueden adoptar los promedios de todos los obtenidos, ó los que resulten por la aplicación del método de los mínimos cuadrados del cálculo de probabilidades.

89. Las fórmulas (66) y (67) pueden aplicarse también á la *medida de la longitud de onda de una luz homogénea cualquiera*, determinando antes el valor del ángulo de rotación para dicha luz, en una sustancia de dispersión rotatoria conocida como el cuarzo. En efecto; en la fórmula (66) de Boltzmann

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4},$$

se conocen α, A y B, y es preciso despejar λ.

Haciendo $\lambda^2 = l$; $\lambda^4 = l^2$, resulta:

$$a = \frac{A}{l} + \frac{B}{l^2};\ a\,l^2 = A\,l + B;\ l^2 - \frac{A}{a}\,l - \frac{B}{a} = 0.$$

Resolviendo esta ecuación de segundo grado,

$$l = \frac{A}{2a} + \sqrt{\frac{A^2}{4\,a^2} + \frac{B}{a}};$$

y por consiguiente,

$$\lambda = \sqrt{\frac{A}{2a} + \sqrt{\frac{A^2}{4a^2} + \frac{B}{a}}}.$$

Cuando para calcular A y B se expresan en milímetros las longitudes de onda, resultan para esas constantes valores que son fracciones decimales de incómodo manejo, puesto que la que representa A, en el cuarzo, para la mayor parte del espectro visible, es

$$A = 0{,}0000071082930$$

y $$B = 0{,}000000000001477086.$$

Por esta razón se acostumbra á multiplicar el valor de A por 10^6, y el de B, por 10^{12}. Haciéndolo así, veamos la alteración que sufre el de λ, de la fórmula anterior:

$$x = \sqrt{\frac{10^6 \times A}{2a} + \sqrt{\frac{10^{12} \times A^2}{4a^2} + \frac{10^{12} \times B}{a}}} =$$

$$= \sqrt{10^6 \times \frac{A}{2a} + \sqrt{10^{12}\left(\frac{A^2}{4a^2} + \frac{B}{a}\right)}}$$

$$= \sqrt{10^6\left(\frac{A}{2a} + \sqrt{\frac{A^2}{4a^2} + \frac{B}{a}}\right)} =$$

$$= 10^3 \sqrt{\frac{A}{2a} + \sqrt{\frac{A^2}{4a^2} + \frac{B}{a}}} = 10^3 \times \lambda;\ \lambda = \frac{x}{10^3}.$$

De aquí se deduce, que empleando los valores $10^6 \times A$ y $10^{12} \times B$, en la fórmula anterior, hay que dividir el resultado obtenido por 10^3 para obtener el verdadero valor de λ en milímetros.

Empleando la fórmula (67) de Lommel, y haciendo en ella

$$a = A'$$

$$\lambda^2 = B',$$

resultará:

$$a = \frac{A'}{\lambda^2\left(1 - \frac{B'}{\lambda^2}\right)^2}; \; a\lambda^2 = \frac{A'}{\frac{(\lambda^2 - B')^2}{\lambda^4}} = \frac{A'\lambda^4}{\lambda^4 + B'^2 - 2B'\lambda^2};$$

$$a = \frac{A'\lambda^2}{\lambda^4 + B'^2 - 2B'\lambda^2}; \quad a\lambda^4 + aB'^2 - a2B'\lambda^2 = A'\lambda^2;$$

$$\lambda^4 + B'^2 - 2B'\lambda^2 - \frac{A'}{a}\lambda^2 = 0; \quad \lambda^4 - \left(2B' + \frac{A'}{a}\right)\lambda^2 + B'^2 = 0.$$

Haciendo $\lambda^2 = l$,

$$l^2 - \left(2B' + \frac{A'}{a}\right)l + B'^2 = 0.$$

Resolviendo esta ecuación de segundo grado,

$$l = B' + \frac{A'}{2a} + \sqrt{\left(B' + \frac{A'}{2a}\right)^2 - B'^2} = B' + \frac{A'}{2a} +$$

$$+ \sqrt{B'^2 + \frac{A'^2}{4a^2} + \frac{A'B'}{a} - B'^2} = B' + \frac{A'}{2a}\sqrt{\frac{A'^2}{4a^2} + \frac{A'B'}{a}}$$

Y, por consiguiente,

$$\lambda = \sqrt{B' + \frac{A'}{2a} + \sqrt{\frac{A'^2}{4a^2} + \frac{A'B'}{a}}}$$

Hasta ahora se han practicado investigaciones exactas para determinar la dispersión rotatoria, especialmente en los siguientes cuerpos.

DISPERSIÓN ROTATORIA EN LAS SUSTANCIAS DEL PRIMER GRUPO

90. 1. *Cuarzo.*—Con placas cristalinas de este mineral se han practicado muchas series de observaciones, de las cuales deben descartarse las más antiguas, que son: las de Broch (1852), Stefan (1864), Soret y Sarasin (1876), porque en ellas no se prestó suficiente atención á la temperatura, la cual ejerce una influencia no despreciable sobre el poder rotatorio del cuarzo, según demostraron Dubrunfaut primeramente, y después Leng. Soret y Sarasin (*), publicaron en 1882 dos nuevas series de observaciones, practicadas á la temperatura de 20° ó referidas á ella, que, hasta ahora, se consideran como las más exactas. Se extienden á 29 rayas del espectro, entre las longitudes de onda de 760 μ μ y 214 μ μ. Consignamos en el siguiente cuadro los datos que se refieren á la parte visible del espectro, entre las rayas de Fraunhofer *A* y *H*. Las observaciones de la columna I se practicaron con una placa de cuarzo de 30 mm. de grueso, y las de la II, con otra de 60 mm. de espesor. Se adicionan algunos datos exactos de Lang.

Rayas de Fraunhofer.	Longitudes de onda, según Angström. — λ en μ μ.	Observaciones de Soret y Sarasin. — Temperatura = 20°. I	II	Promedio.	Angulos calculados por la fórmula de Lommel.
A	760,4	12°, 668	12°, 628	12°, 65	12°, 78
a	718,36	14°, 304	14°, 298	14°, 30	14°, 37
B	686,71	15°, 746		15°, 75	15°, 78
C	656,21	17°, 318	17°, 307	17°, 31	17°, 34
D_2	589,513	21°, 684	21°, 696	21°, 69	21°, 70
D_1	588,912	21°, 727	21°, 724	21°, 725	21°, 74
E	526,913	27°, 543	27°, 537	27°, 54	27°, 51
F	486,074	32°, 773	32°, 749	32°, 76	32°, 69
G	430,725	42°, 604	42°, 568	42°, 59	42°, 51
h	410,12	47°, 481	47°, 492	47°, 49	47°, 36
H	396,81	51°, 193	51°, 182	51°, 19	50°, 97
		Observaciones de Lang. — Temperatura = 21°.			
C	656,21	17°, 299			
D	589,21	21°, 727			
F	486,07	32°, 722			

(*) J. L. Soret et Ed Sarasin: *Sur la polarisation rotatoire du quartz. Archives des Sciences de la Bibliothèque Universelle.* Genève, París (1882).

Rayas de los metales.	Longitudes de onda. λ en $\mu\mu$.	Angulos de rotación observados por Lang. Temperatura = 0°.	Temperatura = 20°.
Li	670,8	16°, 402	16°, 460
Na	589,2	21°, 597	21°, 660
Tl	535,1	26°, 533	26°, 611

De las observaciones de Soret y Sarasin se deducen, para las constantes de la fórmula de Boltzmann, los siguientes valores para dos regiones del espectro.

Regiones del espectro entre las longitudes de onda. λ_1	λ_2	Valores de $10^6 \times A$.	Valores de $10^{12} \times B$.
760,4 $\mu\mu$	344,06 $\mu\mu$	7,1082930	0,1477086
344,06 »	328,58 »	7,0102976	0,1593089

Si se emplean los anteriores valores para calcular los ángulos de rotación por medio de la fórmula de Boltzmann

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4},$$

como se multiplican los numeradores de los términos del segundo miembro por 10^6 y 10^{12}, respectivamente, habrá que multiplicar por esas mismas cantidades los denominadores para que no sufra alteración el valor de α. Concretándonos á la región entre las longitudes de onda de 760,4 $\mu\mu$ y 344,06 $\mu\mu$, que comprende casi toda la parte visible del espectro,

$$\alpha = \frac{7,1082930}{10^6 \times \lambda^2} + \frac{0,1477086}{10^{12} \times \lambda^4}.$$

Los anteriores valores de λ se han de expresar en milímetros.
Para la fórmula (67) de Lommel

$$\alpha = \frac{a}{\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2};$$

se han obtenido en el cuarzo los siguientes valores de las constantes:

$$\log a = 0{,}8555912$$

$$\log \lambda_0^2 = \bar{3}{,}9351257$$

El valor de λ se ha de expresar en milésimas de milímetro (μ). Los valores de α, calculados por medio de la anterior fórmula, son los que figuran en la última columna del cuadro anterior de Soret y Sarasin.

Angulo de rotación del cuerzo para la luz del sodio.—Las observaciones más exactas respecto al particular son las que ha practicado recientemente Gumlich (*), empleando 12 placas de cuarzo dextrogiras y levogiras, desde 1,2 mm. hasta 10,5 mm. de espesor, y 50 á 60 mm. de diámetro. Los gruesos se midieron con la aproximación de 0,1 μ; el error en el paralelismo de las caras (diferencia de espesor) no excedía de 0,5 μ y la normal á la placa formaba con el eje óptico un ángulo cuyo valor máximo era de 16 minutos. La luz de sodio empleada se obtuvo por medio de varillas de carbonato de sodio introducidas en la llama de un mechero de gas de Knall, y purificada por medio de dos prismas de Wernicke y una ranura que no dejaba pasar sino los rayos correspondientes á la raya *D*. Los ángulos de rotación se midieron en un polarímetro de penumbra de Lippich, y para eliminar el defecto de paralelismo de las caras de las láminas de cuarzo, se practicaron en cada una cuatro medidas, imprimiéndola alrededor de la normal giros de 90°. Para la determinación de los coeficientes de temperatura, se practicaron las medidas en espacios cuya temperatura podía variar desde 0° á 30°.

Del promedio de los resultados obtenidos se deduce: que para la luz pura del sodio, una placa de cuarzo de 1 mm. de espesor produce, á la temperatura de 20°, una rotación de

$$21°,7182 \pm 0{,}0005,$$

bajo el supuesto de que la luz atraviesa la placa exactamente en la dirección del eje óptico. Si no sucede eso, el ángulo de rotación es un

(*) Gumlich: *Wissenschaftl. Abhandlungen det Physikalisch-technischen Reichsanstalt*, 2; 201 (1895).

poco mayor. Cuando los rayos atraviesan normalmente la placa, el ángulo de rotación, por efecto del ángulo que forma con ellos el eje óptico, cuyo error se ha indicado antes, es de

$$21°,7223 \pm 0,001.$$

La rotación es exactamente igual en placas dextrogiras y levogiras; y, por último, comprobó aquel autor que los cuarzos de diversas procedencias (Brasil, Japón, Suiza) no muestran diferencias apreciables en su poder rotatorio. Tampoco influye en él, sensiblemente, la diferencia de intensidad de las lámparas de sodio (mecheros Knall y Landolt) cuando se ha depurado la luz espectroscópicamente.

Con luz de sodio se han medido por otros observadores las siguientes rotaciones, á la temperatura de 20°.

Broch (1846), 21°, 67.
Stefan (1864), 21°, 67.
Wild (1864), 21°, 67.
Mascart (1872), 21°, 746.
Lang (1875), 21°, 661.
Lang (1876), 21°, 724.
Joubert (1878), 21°, 723.
Soret y Sarasin (1882), 21°, 723.
Soret y Guye (1892-93), 21°, 718 y 21°, 729.

Influencia de la temperatura sobre el poder rotatorio del cuarzo.— Lang fué el primero que observó que el poder rotatorio del cuarzo crece á medida que se eleva la temperatura. Ese aumento se expresa por las siguientes fórmulas, en las cuales $\alpha_{t'}$ es el ángulo de rotación á la temperatura t', y $\alpha_{t''}$ á la t'', siendo $t' - t'' = t$.

Para temperaturas *medias* dedujo Gumlich en cuarzos dextrogiros y levogiros y con luz de sodio:

$$\alpha_{t'} = \alpha_{t''} (1 + 0,000144\, t + 0,000000146\, t^2);$$

y para pequeñas diferencias de temperatura,

$$\alpha_{t'} = \alpha_{t''} (1 + 0,000147\, t).$$

(Temperaturas entre 0° y 30°).

Con estas fórmulas concuerdan las halladas antes por otros observadores, que son:

Lang.... $\alpha_{t'} = \alpha_{t''}(1 + 0{,}000149\, t)$ — Temp.^{s} entre 20° y 100°.
Sohncke. $\alpha_{t'} = \alpha_{t''}(1 + 0{,}000148\, t)$ — » » 23° y 100°.
Joubert.. $\alpha_{t} = \alpha_{t''}(1 + 0{,}000149\, t)$ — » » 0° y 100°.
Idem.... $\alpha_{t'} = \alpha_{t''}(1 + 0{,}0001463\, t) +$
$+ 0{,}0000000329\, t^2)$ — » » — 20° y 100°.

Para más bajas temperaturas encontraron Soret y Guye

$\alpha_{t'} = \alpha_{t''}(1 + 0{,}0001326\, t)$ — Temperaturas entre — 55° y + 23°.
$\alpha_{t'} = \alpha_{t''}(1 + 0{,}0001265\, t)$ — » » — 72° y + 18°.

A temperaturas elevadas crece el poder rotatorio, según Le Chatelier, de un modo irregular. Fundándose en la observación practicada por él, de que el cuarzo experimenta á 570° una repentina alteración de sus dimensiones, deduce la siguiente fórmula:

$$\alpha_t = \alpha_{t''}(1 + 0{,}000096\, t + 0{,}000000217\, t^2).$$

A los 570° obtiene el ángulo de rotación un aumento

$$\Delta\, \alpha = 0{,}043\, \alpha_{t''}.$$

Por encima de la temperatura indicada

$$\alpha_{t'} = \alpha_{t''}(1{,}165 + 0{,}000015\,(t' - 570^\circ)).$$

Los ángulos de rotación medidos por Le Chatelier son:

Temperaturas.	Diferencias.	$\lambda = 656\ \mu\mu$. — C	$\lambda = 589\ \mu\mu$. — D	$\lambda = 518\ \mu\mu$.	$\lambda = 500\ \mu\mu$.	$\lambda = 448\ \mu\mu$. — Raya del Mg.
20°		17°, 25	21°, 72	28°, 62	30°, 78	39°, 24
	260°					
280°		18°, 06	22°, 68	29°, 82	32°, 16	40°, 80
	135°					
415°		18°, 60	23°, 40	30°, 60	32°, 90	42°, 00
	145°					
560°		19°. 38	24°, 30	32°, 04	34°, 56	44°, 10
	40°					
600°		20°, 10	25°. 26	33°, 18	35°, 76	45°, 60
	300°					
900°			25°, 32	33°, 24	36°, 00	45°, 84

En este cuadro se observa el repentino aumento de la rotación que se produce entre 560° y 600°.

Según Lang, Sohncke y Le Chatelier, el coeficiente de temperatura permanece constante para todas las longitudes de onda; pero investigaciones más precisas revelarían quizás algunas diferencias entre dichos coeficientes.

Ch. Soret y Guye han medido las rotaciones del cuarzo á bajas temperaturas. En una placa que tenía el espesor de 1 mm. á la temperatura de 12°, obtuvieron los siguientes ángulos de rotación con la luz del sodio:

Temperaturas.	—71°,5	—55°,3	—42°,3	0°	+17°,7	+22°,7
α_D	21°,470	21°,505	21°,537	21°,655	21°,719	21°,730

Estos valores concuerdan bastante exactamente con los calculados por medio de la anterior fórmula de Joubert.

2. *Clorato de sodio.*— Los ángulos de rotación de sus cristales regulares, para diversas radiaciones y temperaturas, han sido medidos por Guye y Sohncke, bajo el espesor de 1 mm. Los resultados de esas investigaciones figuran en el siguiente cuadro.

Rayas del espectro.	GUYE — Rotación á la temperatura = 20°	SOHNCKE — Rotación á la temperatura = 20°	GUYE — Relación entre la rotación del cuarzo y la del clorato de sodio.
a	2°, 070		6,908
B	2°, 273	2°, 38	6,927
C	2°, 503	2°, 52	6,915
D_2	3°, 128	D 3°, 16	6,9361
D_1	3°, 132		6,9362
E	3°, 944	3°, 96	6,982
F	4°, 670	4°, 61	7,013
G	6°, 005	5°, 89	7,089
h	6°, 675		7,115
H	7°, 174	6°, 86	7,134

Para expresar el aumento de rotación por la elevación de la temperatura, han deducido esos autores las siguientes fórmulas:

Guye ... $\alpha_{t'} = \alpha_{t''} (1 + 0{,}000586\ t)$ — Temp.s entre + 5° y + 28°.
Sohncke. $\alpha_{t'} = \alpha_{t''} (1 + 0{,}00061\ t)$ — » » + 16° y + 148°.

Los otros cristales activos que han sido estudiados bajo el punto de vista de su dispersión rotatoria son los siguientes:

Per-iodato de sodio.

Hiposulfato de potasio.

Idem de plomo.

Los datos correspondientes figuran en el cuadro del párrafo (67).

DISPERSIÓN ROTATORIA DE LÍQUIDOS Ó DISOLUCIONES.

91. Hasta la fecha se han practicado pocos estudios respecto al particular, y los más antiguos entre ellos (relativos al azúcar de caña, santonina, terpeno, ácido colálico, etc.), se ejecutaron con el aparato de Broch, y se refieren á las rayas de Fraunhofer, mientras que en los más modernos se ha aplicado el método de los filtros ópticos. En las sustancias activas naturalmente líquidas la dispersión rotatoria muestra siempre una marcha normal, es decir, que el ángulo de rotación crece á medida que disminuye la longitud de onda de la radiación luminosa empleada. Esto sucede en el terpeno, lo mismo que en una serie de derivados del alcohol amílico estudiados hace poco tiempo por Guye y Jordán (*), y todos los cuales poseen peso molecular simple. El poder dispersivo de esos cuerpos es muy variable, y representa, para cada uno, una constante óptica característica. La diferencia entre la rotación especifica que corresponde al violeta y la obtenida con el rojo, esto es,

$$[\alpha]_{\text{violeta}} - [\alpha]_{\text{rojo}},$$

se designa con el nombre de *dispersión rotatoria específica*.

La misma normalidad en la dispersión rotatoria ofrecen muchas sustancias activas disueltas, como la sacarosa, glucosa, santonina y sus derivados, ácido colálico, etc.

Para la comparación entre los poderes dispersivos rotatorios de varias sustancias y el del cuarzo, se dan en el siguiente cuadro algunos datos que se refieren á las rayas *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, de Fraunhofer.

(*) Guye et Jourdan : *Comp. rend.*, 122, 883 (1896).

SUSTANCIAS	RAYAS DE FRAUNHOFER					
	B	C	D	E	F	G
Cuarzo...........	α — 1^{mm} ± 15°, 75	17°, 31	21°, 71	27°, 54	32°, 76	42°, 59
Sacarosa..........	[α] 1 *dm* + 47°, 56	52°, 70	66°, 41	84°, 56	101°, 18	131°, 96
Acido colálico.....	[α] íd. + 28°, 2	30°, 1	33°, 9	44°, 7	52°, 7	67°, 7
Colesterina.......	[α] íd. — 20°, 63	25°, 54	31°, 59	39°, 91	48°, 65	62°, 37
Esencia de trementina............	α íd. — 21°, 5	23°, 4	29°, 3	36°, 8	43°, 6	55°, 9
Idem de limón....	α íd. + 34°, 0	37°, 9	48°, 5	63°, 3	77°, 5	106°, 0
Santonina.........	[α] íd. + 484°,0	549°, 0	754°, 0	1.088°, 0	1.444°, 0	

Adoptando por unidad los ángulos de rotación para la raya *B*, los correspondientes á las otras en las anteriores sustancias, tendrán los siguientes valores, que se denominan *coeficientes de dispersión:*

SUSTANCIAS	B	C	D	E	F	G
Cuarzo.....................	1	1,09	1,38	1,75	2,08	2,70
Sacarosa...................	1	1,11	1,40	1,78	2,13	2,77
Acido colálico..............	1	1,07	1,20	1,59	1,87	2,40
Colesterina.................	1	1,24	1,53	1,93	2,36	3,02
Esencia de trementina.....	1	1,09	1,36	1,71	2,03	2,60
Idem de limón.............	1	1,11	1,43	1,86	2,28	3,12
Santonina..................	1	1,13	1,56	2,25	2,98	

Los datos anteriores demuestran que los coeficientes de dispersión en el cuarzo y en la sacarosa concuerdan bastante aproximadamente, mientras que en las otras sustancias son más elevados ó más pequeños que en el cuarzo. Esta circunstancia se aprovecha en los sacarímetros con compensador de cuñas de cuarzo.

Para la comparación de los poderes dispersivos de la sacarosa y del cuarzo, pueden aprovecharse las siguientes observaciones de Seyffart (*), que se refieren á las rotaciones de disoluciones de azúcar para diferentes rayas de los espectros del hidrógeno, sodio, talio, estroncio y rubidio. Valiéndose de una disolución que haga girar el plano de polarización de la luz correspondiente á la raya roja del

(*) Seyffart: *Wied. Ann.* 113, 128 (1890).

hidrógeno (H_a) el mismo ángulo que una placa de cuarzo de 1 mm. de espesor, es decir 17°31, resultan para las demás radiaciones los ángulos que se expresan en el siguiente cuadro, en el cual se consignan también los correspondientes al cuarzo. De estos últimos, los señalados con un asterisco * han sido calculados, con los datos de Soret y Sarasin, por medio de la fórmula de Boltzmann.

COLORES	Rayas.	Longitudes de onda.	Angulos de rotación.		Diferencias.
			Azúcar.	Cuarzo.	
Rojo..............	H_α (C)	656,2 $\mu\mu$	17°, 31	17°, 31	0,00
Amarillo....... ...	Na (D)	589,2 »	21°, 78	21°, 72	0,06
Verde.............	Tl	535,0 »	26°, 81	26°, 64*	0,17
Azul verdoso......	H_β (F)	486,1 »	32°, 98	32°, 76	0,22
Azul..............	Sr	460,7 »	37°, 18	36°, 77*	0,41
Idem..............	H_γ	434,1 »	42°, 44	41°, 88*	0,56
Violeta...........	Rb_{II}	420,2 »	45°, 78	45°, 00*	0,78

De las anteriores cifras se deducen los siguientes coeficientes de dispersión

SUSTANCIAS	H_α	Na	Tl	H_β	Sr	H_γ	Rb_{II}
Azúcar................	1	1,258	1,549	1,905	2,148	2,452	2,645
Cuarzo................	1	1,255	1,539	1,893	2,124	2,419	2,600

Se ve que el poder dispersivo del azúcar es algo mayor que el del cuarzo; pero la diferencia no es apreciable sino en lo que se refiere á los rayos azules y violetas, los cuales, por efecto de su pequeña intensidad luminosa, ejercen poca influencia en la observación con los sacarímetros provistos de compensador de cuarzo, empleando la luz blanca.

La relación entre la rotación específica del azúcar y la longitud de onda, se expresa en la siguiente fórmula de Seyffart, deducida de las medidas polarimétricas efectuadas con una disolucion al 20 por 100:

$$[\alpha]_\lambda = \frac{2,16036}{10^5 \cdot \lambda^2} + \frac{5,47276}{10^{13} \cdot \lambda^4};$$

λ ha de expresarse en milímetros.

En el siguiente cuadro se consignan, como ejemplo de sustancias con gran dispersión, unida á elevada rotación específica, las del grupo de la santonina, estudiadas por Nasini.

Rayas de Fraunhofer.	Longitudes de onda según Anströng. — μ μ.	SANTONINA — Disolución en alcohol. $c = 1{,}782$ $t = 20^\circ$		SANTONIDA — Disolución en cloroformo. $c = 3$ hasta 30 $t = 20^\circ$		PARASANTONIDA — Disolución en cloroformo. $c = 3$ hasta 50 $t = 20^\circ$	
		[α]	Coeficientes de dispersión.	[α]	Coeficientes de dispersión.	[α]	Coeficientes de dispersión.
B	686,7	— 110°, 4	1	+ 484°	1	+ 580°, 5	1
C	656,2	111°, 8	1,08	549°	1,13	655°, 6	1,13
D	589,2	161°, 0	1,46	754°	1,56	891°, 7	1,54
E	526,9	222°, 6	2,02	1.088°	2,25	1.264°	2,18
b_1	518,3	237°, 1	2,15	1.148°	2,37	1.334°	2,30
F	486,1	261°, 7	2,37	1.444°	2,98	1.666°	2,87
e	438,3	380°, 0	3,44	2.201°	4,55	2.510°	4,32
g	422,6			2.610°	5,39	2.963°	5,10

Si un cuerpo activo se disuelve en diferentes líquidos inactivos, su dispersión rotatoria permanece invariable, como lo ha demostrado Gennari en mezclas de nicotina con agua, alcohol metílico, alcohol etílico y benzol.

Por lo que se refiere á la influencia de la temperatura sobre la dispersión rotatoria, ha observado Gernez que es nula en las esencias de trementina, naranja dulce, naranja amarga, y en el alcanfor, aun en el caso de que pasen al estado de vapor por la elevación de temperatura.

92. *Anomalías en la dispersión rotatoria de algunas disoluciones activas.*— Algunas sustancias activas disueltas muestran el singular fenómeno de que el ángulo de rotación no crece regularmente á medida que la luz empleada es de menor longitud de onda, sino que corresponde un máximo ó un mínimo á un color intermedio entre los extremos rojo y violeta del espectro. Además, puede permanecer invariable el ángulo de rotación para un cierto número de radiaciones diferentes. Tales anomalías, que también se presentan en la dispersión por refracción, se han observado, hasta ahora, en los siguientes cuerpos.

1 = *d. Acido tártrico.*— Las irregularidades en la dispersión rotatoria de esta sustancia en disoluciones acuosas, fué descubierta por

Biot y estudiadas después por Arndtsen con más detenimiento. Este último determinó el aumento que experimenta la rotación específica de aquel ácido á medida que es mayor la cantidad de agua, con relación á las diversas rayas de Fraunhofer, por el método de Broch, y dedujo las siguientes fórmulas de interpolación para la temperatura de 24°, en las cuales q representa, como de costumbre, el tanto por 100 de agua de la disolución.

Rayas del espectro.	Longitudes de onda. — $\mu\mu$.	FÓRMULAS
C	656,2	$[\alpha] = +2{,}748 + 0{,}0945 \cdot q$
D	589,2	$[\alpha] = +1{,}950 + 0{,}1303 \cdot q$
E	526,9	$[\alpha] = +0{,}153 + 0{,}1751 \cdot q$
b_1	518,3	$[\alpha] = -0{,}832 + 0{,}1915 \cdot q$
F	486,1	$[\alpha] = -3{,}598 + 0{,}2398 \cdot q$
e	438,3	$[\alpha] = -9{,}657 + 0{,}3144 \cdot q$

Las fórmulas anteriores pueden aplicarse hasta á la disolución en que $q = 40$, la más concentrada que es posible á la temperatura de 24°. Variando las concentraciones se obtienen por medio de ellas las rotaciones específicas que se consignan en el siguiente cuadro, en que q varía desde 30 á 90 por 100. Para esta primera concentración todavía pueden aplicarse con seguridad las fórmulas de Arndtsen.

Tanto por 100 de agua. — q	Tanto por 100 de ácido tártrico. — p	Rojo. — $[\alpha]_C$	Amarillo — $[\alpha]_D$	Verde. — $[\alpha]_E$	Verde. — $[\alpha]_{b_1}$	Azul verdoso. — $[\alpha]_F$	Azul. — $[\alpha]_e$
90	10	11°, 25	13°, 68	15°, 92	16°, 40	17°, 98	18°, 64
80	20	10°, 30	12°, 37	14°, 16	14°, 49	15°, 59*	15°, 49
70	30	9°, 36	11°, 07	12°, 41	12°, 57	13°, 19*	12°, 35
60	40	8°, 42	9°, 77	10°, 66	10°, 66	10°, 79*	9°, 21
50	50	7°, 47	8°, 47	8°, 91*	8°, 74	8°, 39	6°, 06
40	60	6°, 53	7°, 16*	7°, 16*	6°, 83	5°, 99	2°, 92
30	70	5°, 58	5°, 86*	5°, 41	4°, 91	3°, 60	— 0°, 23

Se ve en el anterior cuadro que cada disolución ofrece un máximo de su rotación específica para un color deteterminado, cuyo máxi-

mo se señala con un asterisco. En la menos concentrada, con 10 por 100 de ácido tártrico, coincide el máximo, siguiendo la regla general, con la radiación más refrangible *e;* pero si aumenta la concentración, dicho máximo se va desplazando, desde el extremo violeta, al rojo del espectro, y, por ejemplo, en la disolución con 50 por 100 de ácido tártrico, corresponde á las radiaciones verdes, y en la de 70 por 100 á las amarillas. En ese último caso disminuye la rotación dextrogira desde el máximo hacia el extremo violeta, y se convierte en levogira para el color azul; de modo que la disolución debe ser inactiva entre las rayas F y e.

Se observa, por último, que en determinadas concentraciones, á colores diferentes, corresponden las mismas rotaciones específicas; así, por ejemplo, en la disolución con 40 por 100 de ácido, la rotación específica es igual á 10°, 66, lo mismo para E que para b_1; y en la de 60 por 100, su valor es de 7°, 16, para D y E.

La rotación levogira que ofrece la disolución de 70 por 100 de ácido, para e, aumentaría y se desplazaría hacia la parte menos refrangible del espectro, si fuera posible obtener disoluciones de mayor concentración.

El ácido tártrico sin agua, cuya rotación específica está expresada por el primer término de las fórmulas de Arndtsen, puesto que el segundo se anula cuando $q = o$, debería ofrecer rotación dextrogira para las rayas C, D, E, y levogira para las b_1, F, e, como demuestran los signos de dichos primeros términos; y, efectivamente, Biot pudo observar ese cambio de signo en la rotación, en las placas de ácido tártrico fundido, casi anhidro. Arndtsen comprobó igualmente que se presenta la rotación levogira, para radiaciones muy refrangibles, en disoluciones alcohólicas concentradas.

Las anomalías en la dispersión rotatoria del ácido tártrico desaparecen cuando se eleva considerablemente la temperatura de las disoluciones (Krecke), ó se adiciona á ellas una pequeña cantidad de ácido bórico (Biot).

Tampoco se advierten en las disoluciones de los tartratos, como ha comprobado recientemente Rimbach en el tartrato de rubidio.

2. *Acido málico.* — Las observaciones de Nasini y Gennari (*), empleando el método de los filtros ópticos de Landolt, pero sustituyendo el que da el color amarillo por la luz del sodio, dieron por

---

(*) Nasini y Gennari: *Z. phys. ch.*, 19, 113 (1896).

resultado los siguientes valores para la rotación específica del ácido málico, referidos á la temperatura de 20°.

Disoluciones.	Peso específico. — $d_{4^\circ}^{20^\circ}$	Tanto por 100 de ácido. — p	Tanto por 100 de disolvente. — q	Rojo. — $[\alpha]$	Luz del sodio. — $[\alpha]_D$	Verde. — $[\alpha]$	Azul celeste. — $[\alpha]$	Azul oscuro. — $[\alpha]$
1	1,3454	72,79	27,21	+ 1°, 80	+2°,86	+ 3°, 90	+ 5°, 20	+ 6°, 39
2	1,2723	59,02	40,98	+ 1°, 35	+2°,08	+ 3°, 05	+ 4°, 21	+ 5°, 63
3	1,1861	42,80	57,20	+ 0°, 19	+0°,55	+ 1°, 18	+ 2°, 08	+ 3°, 29
4	1,1423	34,27	65,73	— 0°, 18	+0°,07	+ 0°, 51	+ 1°, 64	+ 2°, 20
5	1,1395	33,24	66,76	— 0°, 41	—0°,31	+ 0°, 07	+ 0°, 46	+ 0°, 86
6	1,1239	30,02	69,98	— 0°, 51	—0°,42	— 0°, 05	+ 0°, 29	+ 0°, 72
7	1,1193	28,72	71,28	— 0°, 79	—0°,67	— 0°, 46	— 0°, 22	+ 0°, 29
8	1,1034	25,67	74,33	— 0°, 94	—0°,81	— 0°, 69	— 0°, 39	+ 0°, 14
9	1,0663	16,84	83,16	— 1°, 07	—1°,28*	— 1°, 05	— 0°, 62	0°, 00
10	1,0635	16,24	83,76	— 1°, 28	—1°,46*	— 1°, 30	— 0°, 91	— 0°, 36
11	1,0304	8,23	91,77	— 1°, 09	—1°,09	— 1°, 08	— 1°, 09	— 1°, 08
12	1,0156	4,61	95,39	— 1°, 87	—1°,17	— 2°, 56	— 2°, 45	— 2°, 51

De estos datos se deducen las siguientes consecuencias:

1.ª Las disoluciones concentradas de ácido málico, cuya cantidad de agua q oscila entre 27 y 60 por 100, poseen rotación dextrogira para todos los colores, que aumenta regularmente conforme crece la refrangibilidad de la luz empleada, como en la dispersión rotatoria normal.

2.ª Las que contienen de 66 á 75 por 100 de agua producen rotación levogira con los colores menos refrangibles, y dextrogira con los más refrangibles. El punto correspondiente á la actividad nula, va desplazándose hacia la extremidad violeta del espectro, conforme aumenta la cantidad de agua.

3.ª En disoluciones que contengan de 83 á 84 por 100 de agua, se produce la dispersión anómala, y el máximo de la rotación específica corresponde á la luz amarilla.

4.ª Una disolución con cerca de 92 por 100 de agua carece de dispersión rotatoria, pues la rotación específica para todos los colores es casi la misma; y otra, con 95 por 100 de agua, ofrece un mínimo de rotación en el amarillo, y luego crece ésta hacia el violeta, y hacia el rojo.

Estos resultados carecen, sin embargo, de la suficiente exactitud, porque en disoluciones de tan débil concentración, los ángulos de rotación son muy pequeños.

El ácido bórico no suprime en las disoluciones del málico las anomalías de la dispersión rotatoria (Nasini y Gennari).

3. *Mezcla equimolecular de nicotina y ácido acético cristalizable con adición de agua.* — En ella ha observado Gennari la producción de anomalías en la dispersión rotatoria, pero sólo dentro de límites muy próximos de concentración. Los resultados obtenidos por el método de Landolt figuran á continuación.

SUSTANCIAS		Rojo. — [α]	Amarillo de la luz del sodio. — $[\alpha]_D$	Verde. — [α]	Azul celeste. — [α]	Azul oscuro. — [α]
Nicotina pura: $d_{4^\circ}^{20^\circ}=1,0107$		—123°,37	—162°,84	—209°,78	—250°,71	—317°,79
Mezcla equimolecular de nicotina y ácido acético cristalizable..		— 55°,63	— 74°,18	— 95°,22	—120°,3	—143°,54
Mezcla anterior, con agua.						
Mezcla.	Agua. — q					
81,26	18,74	— 9°,20	—12°,57	—16°,83	—21°,99	—26°,68
78,87	21,13	— 4°,13	— 5°,82	— 8°,20	—10°,92	
77,84	22,16	— 1°,70	— 2°,73	— 4°,39	— 6°,63	— 9°,93
77,45	22,55	— 0°,12	— 0°,54	— 1°,48	— 2°,80	— 5°,00
76,39	23,61	+ 0°,78	+ 0°,52	0°,00	— 0°,75	
76,30	23,70	+ 1°,36	+ 0°,98	+ 0°,74	0°,00	— 1°,40
76,23	23,77	+ 5°,90	+ 7°,44	+ 8°,85	+ 9°,87	
76,10	23,90	+12°,92	+16°,74	+20°,72	+24°,56	+28°,00
Acetato de nicotina.						
Sal. — p	Agua. — q					
53,72	46,28	+ 16°,44	+ 21°,36	+ 25°,81	+ 29°,05	
44,30	55,70	+ 14°,30	+ 18°,85	+ 22°,83	+ 26°,57	+ 31°,37
26,48	73,52	+ 13°,21	+ 17°,35	+ 21°,23	+ 23°,98	
24,28	75,72	+ 13°,00	+ 16°,96	+ 20°,40	+ 23°,50	+ 25°,84

Según se ve, la nicotina pura y su mezcla con una molécula de ácido acético cristalizable, poseen dispersión rotatoria normal. Puesto que el acetato de nicotina es dextrogiro, en la mezcla de nicotina y

ácido acético, que es levogira, una parte de la primera debe permanecer libre, sin combinarse con el ácido.

Las propiedades dispersivas de la mezcla de nicotina y ácido acético cristalizable, cuando se adicionan diferentes cantidades de agua, son las siguientes:

1.ª Cuando la cantidad de agua es de 18,74 á 22,55 por 100, la rotación levogira sigue una marcha normal para los diferentes colores, y su magnitud absoluta, así como la dispersión, disminuyen conforme crece la cantidad de agua adicionada.

2.ª Si esta última es de 23,77 á 23,90 por 100, la mezcla se vuelve dextrogira. La rotación, y también la dispersión, crecen considerablemente, á partir de este punto, con la más pequeña adición de agua.

3.ª Con 23,61 y 23,70 por 100 de agua, la rotación y dispersión son muy pequeñas; el primer líquido se convierte en inactivo para la luz verde, y el segundo, para la azul celeste. Aquí se presenta la anomalía de un mínimo de rotación en la parte más refrangible del espectro. El acetato de nicotina ofrece dispersión normal en disoluciones con 46 á 76 por 100 de agua.

Es de interés, por último, el estudio de la dispersión en las disoluciones de nicotina en acetona, alcohol etílico y propílico, en las cuales encontraron Nasini y Gennari las siguientes rotaciones específicas:

DISOLVENTES	Tanto por 100 de nicotina. — p	Gramos de nicotina en 100 centíms. cúb. — c	Rojo. — $[\alpha]$	Amarillo del sodio. — $[\alpha]_D$	Verde. — $[\alpha]$	Azul celeste. — $[\alpha]$	Azul oscuro. — $[\alpha]$
Acetona.......	22,00	20,77	$-4°,93$	$-6°,01$	$-7°,10$	$-7°,53$	$-8°,90$
Alcohol etílico.	21,10	19,09	$-5°,73$	$-7°,09$	$-9°,01$	$-9°,71$	$-10°,32$
Alcohol propílico..........	21,15	19,06	$-3°,30$	$-3°,62$	$-3°,92$*	$-3°,88$	$-3°,07$

En estas disoluciones la rotación y la dispersión propias de la nicotina se hallan disminuídas en grado muy considerable. Con el alcohol propílico se produce la dispersión anómala, puesto que la máxima rotación específica corresponde á las radiaciones verdes.

93. *Explicación de la dispersión rotatoria anómala.*— Biot demostró que las anomalías en la dispersión se producen cuando los rayos

luminosos atraviesan dos líquidos que poseen poder rotatorio de signo contrario y de diferente dispersión. Hizo estudios experimentales con la esencia de trementina levogira y una disolución de alcanfor en ácido acético, que es dextrogira, contenidas en dos tubos colocados uno á continuación del otro, y calculó cuál debia ser la longitud del tubo lleno con la disolución de alcanfor y la concentración de ésta para conseguir un máximo ó un minimo de rotación con una radiación determinada. También han demostrado Nasini y Gennari que, por este medio, es posible conseguir un acromatismo completo, es decir, igual rotación para todos los colores.

Iguales resultados se consiguen cuando se mezclan, en diferentes proporciones, dos líquidos de rotaciones contrarias. Asi ha obtenido Vyss un máximo de rotación para la luz amarilla de 565 $\mu\mu$ de longitud de onda, con una mezcla de esencias de trementina dextrogira y levogira. Por último, ha descubierto Gennari (*) que, cuando á una disolución dextrogira de sulfato de nicotina se añade gradualmente y en pequeñas cantidades nicotica levogira, las rotaciones para los diferentes colores disminuyen constantemente hasta hacerse muy pequeñas, y, últimamente, aparece para todas las radiaciones la rotación propia de la nicotina en grado creciente. Se reproducen, por consiguiente, los mismos fenómenos que en las mezclas anteriormente estudiadas de nicotina, ácido acético y agua, y se explican aquéllos admitiendo que los líquidos contienen, al mismo tiempo, y en diferentes proporciones, acetato de nicotina dextrogiro y nicotina libre levogira.

Hasta ahora se ignora la causa á que deba atribuirse la dispersión anómala en las disoluciones de ácido tártrico y de ácido málico. Más adelante nos ocuparemos de unas investigaciones dirigidas á hallar su explicación.

94. Hay que mencionar todavía una clase especial de dispersión anómala que se presenta cuando las disoluciones activas son coloreadas. Si se emplea luz blanca, dichas disoluciones absorben entonces ciertos colores, y la rotación de los otros no cambia en razón inversa del cuadrado de la longitud de onda; pueden producirse, de este modo, cambios en el signo de la rotación. Cotton (**) ha estudiado estos efectos en disoluciones de tartrato de cobre y de tartrato de cromo en hidrato de potasio.

(*) Gennari: *Z. phys. Chem.*, 19, 134 (1896).
(**) Cotton: *C. rend.*, 120, 989, 1.044; *Ann. chim phys.* (7), 8, 347 (1896).

ROTACIÓN ESPECÍFICA DE LAS DISOLUCIONES ACTIVAS

Primer caso.—Un cuerpo sólido activo disuelto en un líquido inactivo, ó un líquido activo mezclado con otro inactivo.

95. En el caso que estudiamos, la rotación específica se determina, según se ha dicho en otro lugar (64), por una de las dos siguientes fórmulas:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \,.\, 100}{l \,.\, c}; \quad (70); \qquad [\alpha] = \frac{\alpha \,.\, 100}{l \,.\, p \,.\, \delta}; \quad (71)$$

en las cuales, según se ha explicado otras veces,

l es la longitud del tubo donde se introduce el líquido para la observación polarimétrica, ó la determinación del ángulo de rotación α.

δ el peso específico de la disolución, determinado generalmente á la temperatura de 20°, y sirviendo de unidad el del agua destilada, á 4°.

c la concentración, ó sea el número de gramos de sustancia activa contenido en 100 centímetros cúbicos de la disolución, á la temperatura de 20°.

p el tanto por 100 de sustancia activa, es decir, el peso en gramos de dicha sustancia contenido en 100 gramos de la disolución.

Según enseña la experiencia, la rotación específica de una sustancia activa en disolución no es una cantidad constante, sino en casos raros. Su valor depende, generalmente:

1.°, de la concentración de la disolución;

2.°, de la naturaleza del disolvente;

3.°, de la temperatura.

Más adelante nos ocuparemos de la influencia que ejerce cada una de estas causas de perturbación.

CONSTANCIA DE LA ROTACIÓN ESPECÍFICA EN ALGUNAS SUSTANCIAS ACTIVAS DISUELTAS

96. *1. Sacarosa.*—El primer cuerpo, cuya rotación específica determinó Biot en el año 1835, fué el azúcar de caña, comprobando, respecto á él, que á igual longitud de tubo, el ángulo de rotación es proporcional á la cantidad de azúcar contenida en la disolución, de modo que resultó para $[\alpha]$ un valor constante. Igual resultado ob-

tuvo en mezclas de esencia de trementina y de éter. Como Biot admitía que el valor de la rotación está en proporción directa del número de moléculas activas que los rayos polarizados encuentran en su curso á través del líquido, formuló la siguiente ley:

« Cuando un cuerpo activo está disuelto en un líquido inactivo, el »cual no ejerce sobre él ninguna acción química, el ángulo de rota- »ción es proporcional al peso de sustancia activa contenido en la »unidad de volumen de la disolución, y, por consiguiente, la rota- »ción específica es contante. »

Sin embargo, y con arreglo á nuestros actuales conocimientos, existen muy pocos cuerpos activos que ofrezcan un valor constante de $[\alpha]$. En el mismo azúcar de caña, las observaciones posteriores demostraron que su rotación específica es variable, y aumenta algo conforme disminuye la concentración de sus disoluciones acuosas. Cuando el tanto por 100 de azúcar, *p*, baja sucesivamente desde 65 hasta 2, el valor de $[\alpha]$ sube gradualmente desde 65°,62 hasta 66°,80, siendo así el aumento de 1,8 por 100. Por el contrario, en otros casos, aun para grados muy diferentes de concentración, no se observa ese cambio regular en la rotación específica. Así sucede en las siguientes sustancias.

2. *Azúcar de leche ó lactosa.* — Para la rotación específica de este cuerpo se han obtenido valores que oscilan entre + 51°,94 y + 53°,18, según experiencias practicadas con 32 disoluciones acuosas, cuyo tanto por 100, *p*, varió desde 2,35 á 36. El promedio es:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +52^\circ,53, \text{ para } C^{12} H^{22} O^{11} + H^2 O, \text{ (Schmöger).}$$

3. *Ramnosa.* — Conserva, entre las concentraciones $c = 3$ á 30, la siguiente rotación específica constante:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +8^\circ,50, \text{ para } C^6 H^{12} O^5 + H^2 O, \text{ (Schnelle y Tollens).}$$

4. *Parasantonida disuelta en cloroformo.* — Trece disoluciones de esta sustancia, dotada de gran poder rotatorio, en las cuales *p* varió desde 0,14 hasta 48, dieron un valor $[\alpha]_D^{20^\circ} = +887^\circ,9$ á 896°,5. El promedio de todas las observaciones es:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +890^\circ,9,$$

que difiere de los valores extremos solamente 0,5 por 100.

Para otras radiaciones diferentes de D, permanece también constante la rotación específica; tampoco ejerce influencia apreciable la temperatura.

En las disoluciones alcohólicas de parasantonida, por el contrario, para un pequeño aumento de p, desde 0,26 hasta 8,5, se observa una disminución de la rotación específica desde $+880^{\circ}$ hasta $+833^{\circ},9$ (Nasini).

5. *Santonida disuelta en cloroformo.* — Dentro de las concentraciones $c = 3$ á 30, conserva para todos los colores la rotación específica constante:

$$[\alpha]_D = +754^{\circ}, \text{ (Nasini)}.$$

6. *Cocaína disuelta en cloroformo.* — Cuando p varía desde 10 á 25, se produce una rotación específica comprendida entre los valores extremos, $-16^{\circ}, 28$ y $-16^{\circ}, 36$ (Antrick).

Hay algunas otras sustancias, como por ejemplo: d — alcanfor, disuelto en aceite de almendras ó de olivas, y l — α — canfol, disuelto en los diferentes alcoholes, acetona, éter acético ó algunos hidrocarburos, que ofrecen rotación específica constante; pero las experiencias practicadas se refieren á concentraciones poco diferentes.

Como se ve, la citada ley de Biot tiene una aplicación muy limitada.

VARIABILIDAD DE LA ROTACIÓN ESPECÍFICA EN LAS DISOLUCIONES ACTIVAS

97. *A) Influencia de la concentración de las disoluciones.* — Del estudio que practicó Biot, en el año 1838, de las disoluciones acuosas de ácido tártrico, resulta para valor de la rotación específica de dicha sustancia un número tanto mayor cuanto más diluída era la disolución. Este caso se consideró, durante mucho tiempo, como una excepción, hasta que en el año 1852 el mismo Biot, valiéndose de aparatos más perfeccionados, comprobó que igual fenómeno se produce también en otras sustancias. Así, por ejemplo: la rotación específica de las disoluciones alcohólicas ó acéticas del alcanfor disminuye conforme es menor su concentración; en la esencia de trementina, por el contrario, aumenta aquélla según se va adicionando alcohol ó aceite de olivas; y, por último, también en el azúcar se nota un pequeño aumento á medida que se diluye su disolución.

Biot demostró también la influencia que ejerce la naturaleza del disolvente, puesto que en el alcanfor se obtuvieron diferentes valores para [α], según estuviera disuelto en alcohol ó en el mismo peso de ácido acético; y advirtió, en vista de esto, que, por regla general, las rotaciones específicas de las disoluciones tienen valores más ó menos variables, por lo cual hay que suponer que las moléculas de la sustancia activa sufren alguna alteración en contacto con las del disolvente inactivo (*).

Esta ampliación de nuestros conocimientos sobre la rotación específica, pasó, sin embago, inadvertida. La circunstancia de que en las disoluciones de azúcar de caña el ángulo de rotación es casi exactamente proporcional á su concentración, y, por consiguiente, que conociendo aquél se puede deducir ésta, condujo á la construcción de los sacarímetros ópticos, cuyo uso se extendió mucho, aplicándose también al análisis de otras sustancias. A pesar de que Biot, en 1860, estableció nuevamente la verdadera doctrina sobre este punto, en una Memoria muy detallada que contiene el resumen de todos sus trabajos sobre la polarización rotatoria, siguió dominando la opinión de que todas las sustancias activas poseen iguales propiedades rotatorias que el azúcar de caña, y que midiendo el ángulo de rotación que produce una disolución cualquiera de ellas, es posible calcular su rotación específica, que se supone constante, aplicando una de las fórmulas (70, 71). De esta manera se han determinado bastantes valores de rotaciones específicas, que se consignan en muchos libros de texto de física y de química, sin especificar, como datos indispensables, las concentraciones de las disoluciones que sirvieron para el cálculo de dichos valores, ni la naturaleza de los disolventes.

En el año 1873 Oudemans afirmó de nuevo que la rotación específica de un cuerpo puede variar considerablemente cuando se emplean diferentes líquidos inactivos como disolventes. Hesse publicó en 1875 los resultados de un gran número de determinaciones de rotaciones específicas, que se extienden á más de cincuenta sustancias activas, preparadas en disoluciones de diversa concentración. Aun con una ligera variación de ésta (de 1 á 10 gramos en 100 cen-

---

(*) Algunos autores franceses, tales como Aignan: *Pouv. rot. spec d. corps act. dissous*, Thèse, París (1893), y Freundler: *Ann. chim. phys.* (7) 4·244 (1895), designan la constancia de [α] como *la ley de Biot*, y afirman que Landolt fué el primero que demostró su inexactitud, cuando el mismo Biot la reconoció muchos años antes, según se ha expuesto.

tímetros cúbicos), mostraron casi todos los cuerpos considerables variaciones en sus rotaciones específicas, disminuyendo éstas, de ordinario, cuando se hacía mayor la concentración. Observó diferencias todavía mayores, que en algunos casos llegaban á 50°, cambiando de disolvente.

A los mismos resultados han conducido las numerosas investigaciones practicadas durante los últimos veinte años para la medida de las rotaciones específicas de nuevos compuestos orgánicos.

98. *Cálculo de la verdadera rotación específica de las sustancias disueltas, según Biot.*—En las sustancias activas, *naturalmente líquidas,* se puede determinar directamente la rotación específica, y ésta representa, para determinada temperatura, una constante óptica. Si se mezcla una de esas sustancias, por ejemplo, la esencia de trementina, con un líquido inactivo, en proporciones variadas, y se calculan por medio de los tantos por ciento de sustancia activa, pesos específicos de los líquidos y ángulos de rotación que producen, las rotaciones específicas, se obtendrán valores que se diferenciarán, más ó menos, del correspondiente á la sustancia en estado de pureza.

Experimenta, por consiguiente, el primitivo poder rotatorio, algunas variaciones por la presencia de moléculas inactivas, variaciones que en la mayor parte de los casos se traducen en un aumento de la rotación específica, cuando se hace mayor la cantidad de líquido inactivo que se adiciona al activo.

Si el cuerpo activo es *sólido* en su estado natural, no se le puede observar sino en disolución, y según la composición de ésta, se obtienen diferentes valores para $[\alpha]$, que no expresan la verdadera rotación específica de la sustancia pura, sino un valor alterado por la influencia del disolvente, ignorándose cuánto difiere del verdadero.

Empleando como disolvente un líquido puro y homogéneo, la variabilidad de la rotación puede representarse gráficamente por medio de una curva, cuyas ordenadas sean las rotaciones específicas, y las abscisas, los tantos por ciento q del disolvente. La curva puede convertirse en muchos casos en una línea recta, cuando las rotaciones específicas son proporcionales á q, y su ecuación será de la forma siguiente:

$$[\alpha] = A + Bq, \qquad (72)$$

cuyos coeficientes A y B pueden determinarse experimentalmente.

En otros casos, sin embargo, la curva es de segundo grado, con la siguiente ecuación:

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2; \quad ó \quad [\alpha] = A + \frac{Bq}{C + q}; \tag{73}$$

ó por otra con más constantes.

Los valores de los tres coeficientes A, B, C de la fórmula

$$[\alpha] = A + \frac{Bq}{C + q}, \tag{74}$$

pueden hallarse, según Biot, del modo siguiente, cuando se han calculado los valores $[\alpha]_1$, $[\alpha]_2$, $[\alpha]_3$ correspondientes á los tres de q, q_1, q_2, q_3.

Aplicando los valores $[\alpha]_1$, q_1, la ecuación (74) se convertirá en la siguiente:

$$[\alpha]_1 C + [\alpha]_1 q_1 = AC + Aq_1 + Bq_1; \quad [\alpha]_1 q_1 + [\alpha]_1 C = AC + (A + B) q_1.$$

Si se hace

$$\left.\begin{array}{r} A + B = a \\ BC = b \\ C = c \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} A = a - B = a - \dfrac{b}{c} \\ B = \dfrac{b}{c} \end{array}\right\} \tag{75}$$

la ecuación anterior podrá escribirse así:

$$[\alpha]_1 q_1 + [\alpha]_1 c = aq_1 + AC; \quad ([\alpha]_1 - a) q_1 + [\alpha]_1 c = AC; \tag{76}$$

con los valores $[\alpha]_2$, q_2, resultará

$$([\alpha]_2 - a) q_2 + [\alpha]_2 c = AC, \tag{77}$$

y con los $[\alpha]_3$, q_3,

$$([\alpha]_3 - a) q_3 + [\alpha]_3 c = AC; \tag{78}$$

restando de la ecuación (77 la 76)

$$([\alpha]_2 q_2 - [\alpha]_1 q_1) - (q_2 - q_1) a + ([\alpha]_2 - [\alpha]_1) c = 0,$$

y restando de la (78) la (76),

$$([\alpha]_3 q_3 - [\alpha]_1 q_1) - (q_3 - q_1) a + ([\alpha]_3 - [\alpha]_1) c = 0.$$

Por medio de las dos ecuaciones anteriores se podrán calcular los valores de a y c.

Sustituyendo en la ecuación (76) los valores de A, C de las igualdades (75),

$$([\alpha]_1 - a)q_1 + [\alpha]_1 c = \left(a - \frac{b}{c}\right) c = ac - b, \quad ([\alpha]_1 - a)q_1 + ([\alpha]_1 - a)c = -b.$$

Haciendo las mismas operaciones en las ecuaciones (77) y (78)

$$\left\{\begin{array}{l} ([\alpha]_2 - a)q_2 + ([\alpha]_2 - a)c = -b \\ ([\alpha]_3 - a)q_3 + ([\alpha]_3 - a)c = -b. \end{array}\right.$$

Cualquiera de estas tres ecuaciones da el valor de b, conocidos que sean los de a, c. Obtenidos los valores de a, b, c, las igualdades (75) darán los de A, B, C.

En las fórmulas (72) y (73), A representa la rotación específica de la sustancia activa sin mezcla de la inactiva, pues el valor de $[\alpha]$ se reduce á ese término cuando $q = 0$. El valor de B en la fórmula (72) es lo que aumenta ó disminuye $[\alpha]$ por cada unidad de q. Si en las fórmulas (72), (73) se supone que $q = 100$, se obtiene para $[\alpha]$ un valor que representa la rotación específica de la sustancia en una disolución infinitamente diluida; pero, como para $q = 100$, $p = 0$, es decir, que en la disolución no existirá sustancia activa, sino solamente disolvente inactivo, el valor de $[\alpha]$ debe ser igual á cero. Esto es, lo que resulta de las fórmulas anteriores. En efecto, según la fórmula (72),

$$[\alpha] = A + Bq;$$

pero, según la fórmula general (71),

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot \delta \cdot p} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot \delta \cdot (100 - q)};$$

de modo que,

$$\frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot \delta \cdot (100 - q)} = A + Bq; \quad \alpha \cdot 100 = l \cdot \delta \cdot (100 - q)(A + Bq) =$$

$$= l \,.\, \delta \,.\, (100 \,.\, A + 100 \,.\, Bq - Aq - Bq^2);$$

$$\alpha = l \,.\, \delta \,.\, (A + (B - \frac{A}{100})\, q - \frac{B}{100} q^2).$$

Si en esta igualdad se hace $q = 100$, resultará:

$$\alpha = l \,.\, \delta \,.\, (A + 100 .\, B - A - 100 \,.\, B) = 0;$$

es decir, que el ángulo de rotación α, y, por consiguiente, la rotación específica $[\alpha]$ se anulan cuando la disolución contiene 100 por 100 de disolvente. Si en la misma igualdad se hace $q = 0$,

$$\alpha = l \,.\, \delta \,.\, A; \quad \frac{\alpha}{l \,.\, \delta} = A;$$

y como $\frac{\alpha}{l \,.\, \delta} = [\alpha]$ en una sustancia activa líquida (64),

$$[\alpha] = A.$$

En las sustancias activas líquidas, que se pueden mezclar en todas proporciones con un líquido inactivo, es factible determinar las rotaciones específicas, desde la que corresponde á la sustancia pura hasta la de la misma infinitamente diluída, y trazar la curva completa de las rotaciones específicas desde la abscisa $q = 0$, hasta la $q = 100$.

En un cuerpo sólido activo disuelto se puede calcular la constante A, por medio de las observaciones polarimétricas efectuadas en un cierto número de disoluciones, y su valor se aproximará tanto más al de la rotación específica de la sustancia en el estado de pureza, cuanto mayor trozo de la curva comprendan las observaciones practicadas, y cuanto más se acerque dicho trozo de curva al punto de abscisa $q = 0$, es decir, cuanto más concentradas sean las disoluciones que se han empleado para calcular el valor de A. De las consideraciones precedentes se deduce, que en un cuerpo sólido activo no se puede trazar sino un trozo de la curva de las rotaciones, que empezará á cierta distancia del eje de ordenadas. Si con las observaciones que se practiquen se calculan los valores de las constantes A, B, C de las fórmulas (72) y (73), dichos valores no servirán sino para la interpolación dentro de los límites de concentración de las disoluciones empleadas. Ocurre, según esto, preguntar si se está autori-

zado para considerar la constante calculada A, como el valor verdadero de la rotación específica de la sustancia en estado de pureza. La extrapolación que eso supone no puede admitirse realmente sino cuando la curva de las rotaciones se convierte en una línea recta, cuya ecuación es

$$[\alpha] = A + Bq;$$

pero si es una curva de segundo grado, cuya ecuación tenga la forma

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2,$$

el verdadero valor de la rotación específica de la sustancia pura se obtendrá con tanta mayor inexactitud, cuanto menor sea el trozo de curva trazado, y éste se encuentre más lejos del eje de ordenadas. Depende, pues, del grado de solubilidad del cuerpo el de exactitud que se alcance en esa determinación.

Sustituyendo en las fórmulas (72) y (73) q por p, A representará entonces el valor de la rotación específica en una disolución infinitamente diluída, y la de la sustancia pura resultará cuando se haga $p = 100$; pero son preferibles las fórmulas en función de q. Cuando se usa para calcular la rotación específica la fórmula (70)

$$[\alpha] = \frac{\alpha \,.\, 100}{l \,.\, c},$$

no es preciso determinar el peso específico de la disolución, sino la concentración c. Entonces se transforman las fórmulas (72) y (73) en las siguientes:

$$[\alpha] = A_1 + B_1 c; \quad [\alpha] = A_1 + B_1 c + C_1 c^2.$$

Si se supone $c = 100$, resultará la rotación específica de una disolución que en 100 centímetros cúbicos contiene 100 gramos de sustancia activa; pero esta disolución no representará el cuerpo activo en estado de pureza, sino en el caso especial de que el peso específico del mismo sea igual á 1. Si como sucede generalmente, dicho peso específico d es mayor ó menor que 1, debería adoptarse para c el valor $100 \,.\, d$; pero es difícil satisfacer esta condición, máxime cuando exige el conocimiento de la densidad de la sustancia en un estado

amorfo desconocido; por consiguiente, todos los datos de rotaciones específicas á los cuales no se adicione sino el de la concentración c de la disolución, y falten los referentes á la densidad ó al tanto por ciento en peso de sustancia activa que contiene, no pueden utilizarse para el cálculo de la rotación específica del cuerpo activo, en estado de pureza.

99. *Comprobación experimental de las fórmulas de Biot.*—En las sustancias activas, naturalmente líquidas, se puede comprobar con qué grado de exactitud se obtiene el valor de su rotación específica, valiéndose de sus mezclas con líquidos inactivos. Para conseguirlo, se determina primero directamente la rotación específica del líquido activo puro, y después, las que corresponden á varias mezclas del mismo con otros inactivos, calculando por medio de éstas las constantes A, B, C de las fórmulas

$$[\alpha] = A + Bq \quad \text{ó} \quad [\alpha] = A + Bq + Cq^2.$$

El valor de la constante A debe ser igual al de la rotación específica determinada directamente en la sustancia líquida pura. La comparación entre ambos, cuando se hayan empleado líquidos muy poco concentrados, dará idea de la exactitud que se obtiene al determinar la rotación específica de una sustancia activa sólida que sea poco soluble.

Estas investigaciones comprobatorias se efectuaron por Landolt (*) en las esencias de trementina dextrogira y levogira, nicotina y tartrato de etilo, midiendo los ángulos de rotación con el polaristrobómetro de Wild, y manteniendo la temperatura á 20° durante las observaciones. La densidad d de los líquidos se determinó también á esa temperatura, adoptando por unidad la del agua destilada á 4°.

1. Esencia de trementina levogira.— Se empleó aguarrás francés, cuyo punto de ebullición era 160° á 162°, midiendo los ángulos de rotación con dos tubos de diferente longitud. Los resultados obtenidos son los siguientes:

$d_{4°}^{20°}$	l en decímetros.	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$
0,8629	0,9992	—31°, 91	—37°, 00
»	2,1979	—70°, 20	—37°, 02
		Promedio.....	—37°, 01

(*) Landolt: *L. A.*, 189-311 (1877).

a. Mezclas con alcohol.— El peso específico del alcohol era $d^{20^\circ}_{4^\circ} = 0{,}7957$; los resultados de las observaciones se consignan á continuación:

Mezclas.	Cantidad de aguarrás. — p	Cantidad de alcohol. — q	Peso específico de la mezcla. — $d^{20^\circ}_{4^\circ}$	α para $l = 2{,}1979$ *dm.*	$[\alpha]^{20^\circ}_{D}$
1	90,05	9,95	0,8556	— 62°, 72	— 37°, 04
2	69,94	30,06	0,8392	— 48°, 05	— 37°, 25
3	49,97	50,03	0,8254	— 34°, 04	— 37°, 55
4	29,97	70,03	0,8127	— 20°, 29	— 37°, 90
5	10,01	89,99	0,8011	— 6°, 78	— 38°, 49

b. Mezclas con bencina.—Se empleó bencina, cuyo punto de ebullición era de 80°, 4, y la densidad $d^{20^\circ}_{4^\circ} = 0{,}8803$.

Mezclas.	Cantidad de aguarrás. — p	Cantidad de bencina. — q	Peso específico de la mezcla. — $d^{20^\circ}_{4^\circ}$	α para $l = 2{,}1979$ *dm.*	$[\alpha]^{20^\circ}_{D}$
1	89,92	10,08	0,8634	— 63°, 47	— 37°, 19
2	77,93	22,07	0,8644	— 55°, 50	— 37°, 49
3	65,06	34,94	0,8656	— 46°, 79	— 37°, 80
4	51,05	48,95	0,8677	— 37°, 18	— 38°, 18
5	36,90	63,10	0,8705	— 27°, 20	— 38°, 52
6	22,06	77,94	0,8738	— 17°, 21	— 39°, 03
7	9.98	90,02	0,8771	— 7°, 59	— 39°, 45

c. Mezclas con ácido acético.—El ácido acético empleado tenía la densidad $d^{20^\circ}_{4^\circ} = 1{,}0502$, correspondiente á 99,8 á 99,9 por 100 de ácido acético.

Mezclas.	Cantidad de aguarrás. — p	Cantidad de ácido acético. — q	Peso específico de la mezcla. — $d^{20^\circ}_{4^\circ}$	α para $l = 2{,}1979$ *dm.*	$[\alpha]^{20^\circ}_{D}$
1	90,16	9,84	0,8757	— 64°, 46	— 37°, 15
2	78.07	21 93	0,8917	— 57°, 23	— 37°, 41
3	64,86	35,14	0,9116	— 49°, 24	— 37°, 89
4	50,97	49,03	0,9353	— 40°, 27	— 38°, 43
5	22,96	77,04	0,9918	— 19°, 86	— 39°, 67
6	9,84	90,16	1,0233	— 8°, 90	— 40°, 22

Como demuestran los anteriores datos, la rotación específica crece en las mezclas de esencia de trementina con los tres indicados líquidos inactivos, á medida que aumenta el tanto por 100, q, de estos últimos, y la siguiente figura 60 muestra la marcha que sigue esta variación, por medio de las correspondientes curvas. La del ácido

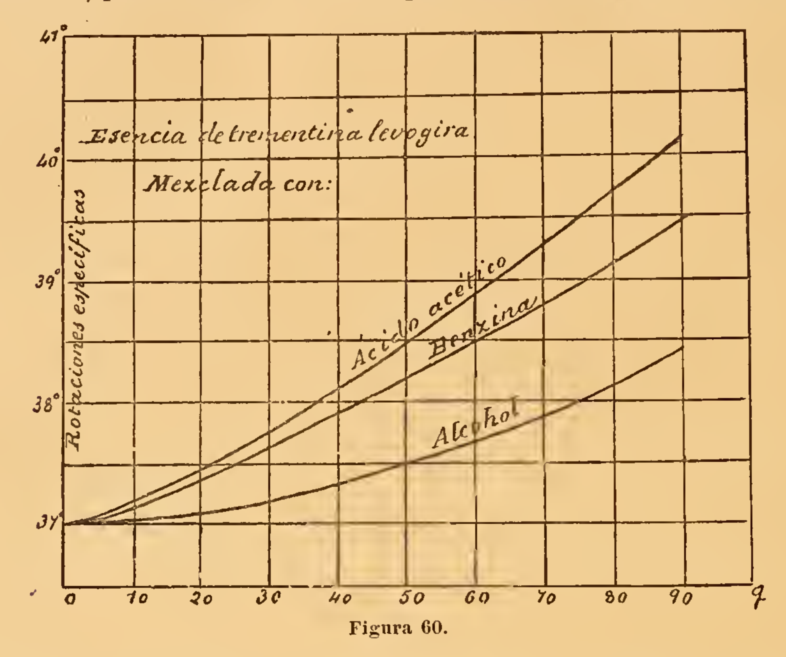


Figura 60.

acético, es la que sube más sobre el eje de las abscisas; sigue después la del benzol; y, por último, la del alcohol. Todas ellas se aproximan algo á líneas rectas, pero no lo bastante, para que sea aplicable la fórmula.

$$[\alpha] = A + Bq.$$

Si se calcula la constante A por medio de dos mezclas, aplicando la fórmula anterior, resultan valores menores que el de la rotación específica de la esencia de trementina pura (37°,01), y la diferencia es tanto mayor cuanto más diluídas son las mezclas que han servido para el cálculo de A. Esto se desprende de los siguientes datos:

Mezclas con alcohol. — Números.	Valor de A.	Diferencia con respecto á 37°, 01.
1 y 2	36°, 93	— 0°, 08
2 y 3	36°, 79	— 0°, 22
3 y 4	36°, 66	— 0°, 35
4 y 5	35°, 87	— 1°, 14

Si se emplea, en cambio, la fórmula

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2,$$

y se calculan sus constantes por medio de tres mezclas, una en que q tenga el valor mínimo, otra el medio, y la tercera el máximo, resulta para A un valor muy aproximado al de la rotación específica de la esencia de trementina pura, y además se puede trazar casi toda la curva (desde $q = 10$ á 90), de una manera bastante exacta. Las ecuaciones de dichas curvas son:

1.ª Para el alcohol, calculada por las mezclas 1, 3, 5,

$$[\alpha]_D = 36{,}97 + 0{,}004816q + 0{,}0001331q^2.$$

2.ª Para la bencina, mezclas 1, 4, 7.

$$[\alpha]_D = 36{,}97 + 0{,}021531q + 0{,}0000667q^2.$$

3.ª Para el ácido acético, mezclas 1, 4, 6,

$$[\alpha]_D = 36{,}89 + 0{,}024553q + 0{,}0001369q^2.$$

Las anteriores fórmulas dan los siguientes valores de interpolación para las mezclas no empleadas en la determinación de las constantes:

Mezclas con	Números de las mezclas.	q	$[\alpha]_D$ Observada.	$[\alpha]_D$ Calculada.	Diferencias.
Alcohol	2	30,06	37°, 25	37°, 24	— 0°, 01
	4	70,03	37°, 90	37°, 96	+ 0°, 06
Bencina	2	22,07	37°, 49	37°, 48	— 0°, 01
	3	34,94	37°, 80	37°, 80	0°, 00
	5	63,10	38°, 52	38°, 59	+ 0°, 07
	6	77,04	39°, 03	39°, 03	0°, 00
Acido acético	2	21,93	37°, 41	37°, 50	+ 0°, 09
	3	35,14	37°, 89	37°, 93	+ 0°, 04
	5	77,04	39°, 67	39°, 60	— 0°, 07

Aplicando la fórmula que contiene tres términos, si se emplean

para el cálculo de la constante A únicamente las mezclas más diluídas, resultan las siguientes diferencias:

Mezclas con	Números de las mezclas.	Valor de A.	Diferencias con respecto á 37°, 01.	Extrapolación. — (q mínimo) — (q = 0
Alcohol............	2, 4, 5	37°, 20	+ 0°, 19	30 por 100
	3, 4, 5	35°, 13	— 1°, 88	50 »
Bencina...........	3, 5, 6	37°, 26	+ 0°, 25	35 »
	5, 6, 7	35°, 42	— 1°, 59	63 »
Acido acético.......	2, 4, 6	36°, 65	— 0°, 36	22 »
	4, 5, 6	36°, 00	— 1°, 01	49 »

Las diferencias con respecto al valor verdadero de la rotación específica de la esencia de trementina pura, llegan hasta 1°, y á cerca de 2° desde que en las mezclas entra más de 50 por 100 de líquido inactivo.

2. *Esencia de trementina dextrogira.* — El aguarrás americano empleado en las observaciones dió los siguientes resultados polarimétricos:

Peso específico. — $d_{4^\circ}^{20^\circ}$	Número de los polarímetros.	l	α_D	$[\alpha]_D^{21^\circ}$
0,9180	I	2,1990 *dm*	+ 28°, 35	+ 14°, 16
	II	2,1990 »	+ 28°, 315	+ 14°, 14
			Promedio........	+ 14°, 15

a. Mezclas con alcohol.

Mezclas.	Cantidad de aguarrás. — p	Cantidad de alcohol. — q	Peso específico de la mezcla. — $d_{4^\circ}^{22^\circ}$	α para l = 2,199 dm.	$[\alpha]_D^{22^\circ}$
1	73, 09	26, 91	0, 8765	+ 20°, 42	+ 14°, 50
2	47, 51	52, 49	0, 8464	+ 13°, 08	+ 14°, 79
3	22, 24	77, 76	0, 8186	+ 6°, 04	+ 15°, 10

También aquí experimenta un pequeño crecimiento la rotación

especifica cuando disminuye la cantidad de esencia de trementina en la mezcla. Los tres puntos que se han determinado de la curva de las rotaciones están en línea recta (fig. 61).

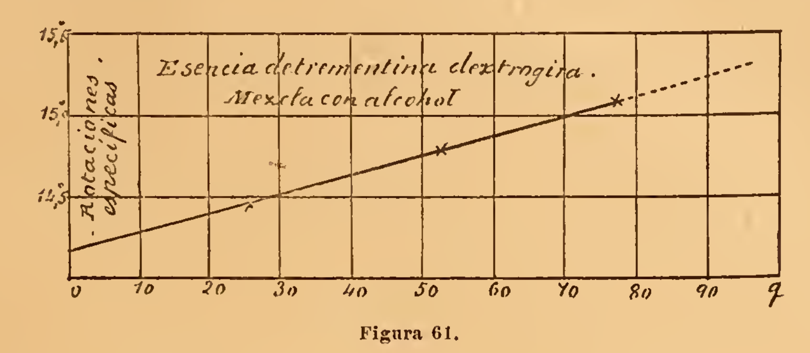


Figura 61.

En virtud de ello, se puede aplicar la fórmula

$$[\alpha] = A + Bq,$$

para cuyas constantes se han obtenido los siguientes valores:

MEZCLAS	VALORES DE A	VALORES DE B
1, 2	+ 14, 19	+ 0, 01142
2, 3	+ 14, 15	+ 0, 01215
1, 3	+ 14, 18	+ 0, 01178

Los valores obtenidos para A concuerdan casi exactamente con la rotacion específica de la esencia de trementina pura (+ 14°,15), determinada directamente. Los promedios de los valores de A y B dan la siguiente fórmula de interpolación:

$$[\alpha]_D^{22^\circ} = 14{,}17 + 0{,}01178\, q.$$

3. *Nicotina (levogira).*— Preparada por medio de la destilación de la nicotina del comercio en una corriente de hidrógeno, y comprobada su pureza química, tenía el punto de ebullición 246°,6 á 246°, 8, bajo la presión de 745 mm. Su poder rotatorio, así como el de las siguientes mezclas, se midió con un polaristrobómetro de Wild.

Peso específico de la nicotina. — $d_{4^\circ}^{20^\circ}$	Longitud del tubo. — l	$\alpha_D^{20^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
1, 0110	0, 9992 dm.	— 163°, 20	— 161°, 55

a. Mezclas con alcohol.— El alcohol empleado tenía el peso específico $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{,}7957$.

Mezclas.	Cantidad de nicotina. — p	Cantidad de alcohol. — q	Peso específico de la mezcla. — $d_{4^\circ}^{20^\circ}$	α para $l = 0{,}9992$ dm.	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
1	90, 09	9, 91	0, 9884	— 141°, 16	— 158°, 65
2	74, 93	25, 07	0, 9536	— 110°, 62	— 154°, 92
3	59, 93	40, 07	0, 9200	— 83°, 63	— 151°, 78
4	45, 08	54, 92	0, 8875	— 59°, 49	— 148°, 81
5	30, 03	69, 97	0, 8554	— 37°, 32	— 145°, 42
6	14, 96	85, 04	0, 8251	— 17°, 46	— 141°, 60

La rotación específica de la nicotina disminuye cuanto más alcohol se adiciona. La curva (fig. 62) es una línea recta próximamente, salvo pequeñas desviaciones, y, por consiguiente, se obtienen para las constantes de la fórmula $[\alpha] = A + Bq$, casi los mismos valores, cualesquiera que sean las mezclas que se empleen para calcularlos.

Mezclas.	Valores de A.	Diferencias con respecto á 161,55.	Extrapolación. — (q mínimo)— — (q=0)	Valores de B.
1, 3	160°, 90	— 0°, 65	10 por 100	— 0, 2281
2, 4	160, 06	— 1, 49	25 ídem	— 0, 2049
3, 5	160, 31	— 1, 24	40 ídem	— 0, 2127
4, 6	161, 96	+ 0, 41	55 ídem	— 0, 2393
1, 6	160, 90	— 0, 65	10 ídem	— 0, 2269

Aun con las mezclas más diluídas resultan para A valores que se

aproximan bastante al de la rotación específica de la nicotina pura, $[\alpha] = -161°,55$, teniendo en cuenta lo elevado de éste. Los promedios de A y B permiten establecer la fórmula

$$[\alpha]_D^{20°} = 160,83 - 0,2224\,q,$$

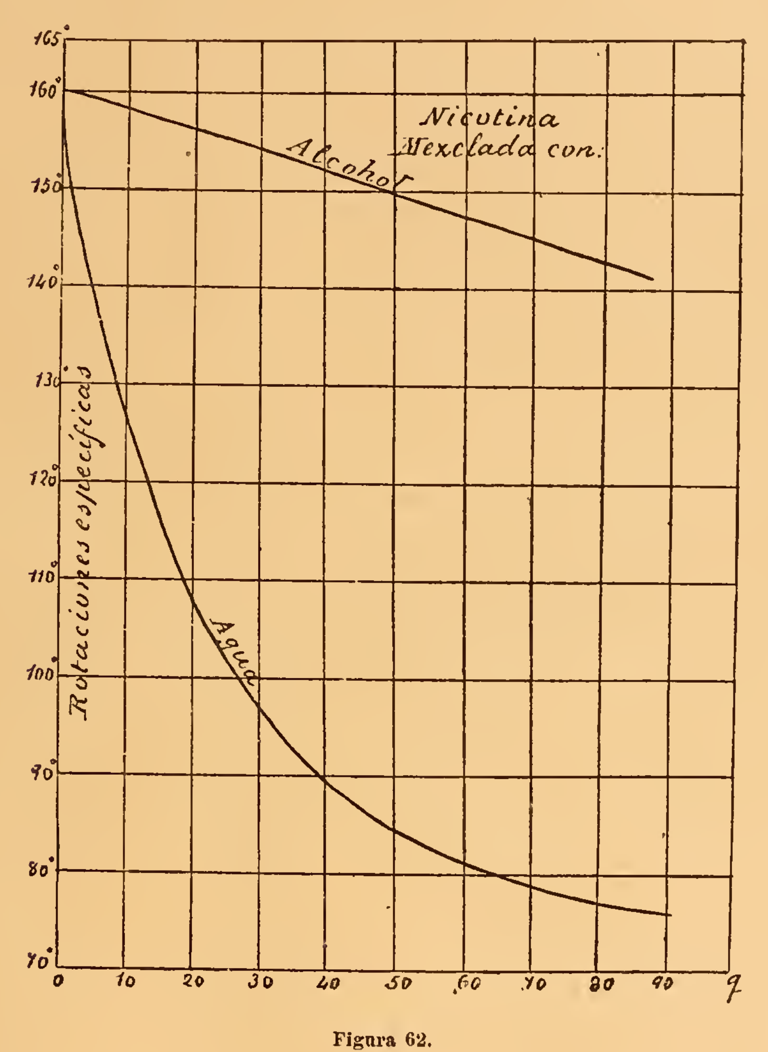


Figura 62.

la cual da las siguientes cifras de interpolación:

Mezclas.	q	Valor de $[\alpha]$. Medido.	Calculado.	Diferencias.
1	9, 91	158°, 65	158°, 63	— 0°, 02
2	25, 07	154, 92	155, 26	+ 0, 34
3	40, 07	151, 78	151, 92	+ 0, 14
4	54, 92	148, 81	148, 62	— 0, 19
5	69, 97	145, 42	145, 27	— 0, 15
6	85, 04	141, 60	141, 92	+ 0, 32

b. Mezclas con agua.

Mezclas.	Cantidad de nicotina. — p	Cantidad de agua. — q	Peso específico de la mezcla — $d^{20°}_{4°}$	l en dm.	$\alpha^{20°}_{D}$	$[\alpha]^{20°}_{D}$
1	89, 92	10, 08	1, 0267	0, 9992	—123°,47	—133°, 85
2	78, 39	21, 61	1, 0353	0, 9992	— 88°,82	—109°, 53
3	65, 90	34, 10	1, 0401	0, 9992	— 64°,54	— 94°, 24
4	53, 48	46, 52	1, 0365	0, 9992	— 47°,95	— 86°, 58
5	34, 29	65, 71	1, 0228	0, 4982	— 14°,11	— 80°, 78
6	17, 68	82, 32	1, 0116	0, 4982	— 6°,855	— 76°, 94
7	16, 34	83, 66	1, 0096	0, 4982	— 6°,317	— 76°, 88
8	8, 97	91, 03	1, 0047	0, 9992	— 6°,804	— 75°, 53

Según los datos anteriores, en la nicotina desciende la rotación específica por la adición de agua: primero, muy rápidamente, y después, con mucha lentitud. La curva de las rotaciones es muy pronunciada, asemejándose á una rama de hipérbola; pero no es posible obtener valores de la rotación que concuerden suficientemente con los observados, aplicando la fórmula

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2,$$

ni siquiera añadiendo un cuarto ó un quinto término. La rotación específica de la nicotina pura no puede obtenerse por ese medio aproximadamente, sino empleando los valores de las constantes deducidos de observaciones en las mezclas más concentradas. Así resulta, por ejemplo,

MEZCLAS	VALORES DE A
1, 2, 3	163°, 17
1, 4, 7	153°, 00
4, 5, 8	141°, 16

Landolt deduce para la curva la siguiente ecuación:

$$[\alpha] = 115{,}019 - 1{,}70607\, q + \sqrt{2.140{,}8 - 108{,}867\, q + 2{,}5572\, q^2},$$

que contiene 5 constantes. La curva está representada en la fig. 62.

A continuación se consignan los valores de $[\alpha]$ medidos en las diferentes mezclas, y los calculados por medio de la anterior fórmula.

Mezclas.	q	$[\alpha]$ Medido.	$[\alpha]$ Calculado.	Diferencias.
1	10, 08	133°, 85	133°, 92	+ 0°, 07
2	21, 61	109, 53	109, 49	— 0, 04
3	34, 10	94, 24	94, 28	+ 0, 04
4	46, 52	86, 58	86, 74	+ 0, 16
5	65, 71	80, 78	80, 56	— 0, 22
6	82, 31	76, 94	77, 08	+ 0, 14
7	83, 66	76, 88	76, 84	— 0, 04
8	91, 03	75, 53	75, 56	+ 0, 03

Para la nicotina pura ($q = o$), la fórmula anterior da el valor $[\alpha] = 161°, 29$, y el medido directamente es: $[\alpha] = 161°, 55$.

4. *Tartrato de etilo (dextrogiro).*—La sustancia empleada, n completamente pura, proporcionó los siguientes datos:

Peso específico. $d_{4°}^{20°}$	Longitud del tubo. l	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$
1, 1989	0, 9992 dm.	9°, 32	8°, 29
	0, 4982 »	4°, 97	8°, 33
		Promedio.............	8°, 31

a. Mezclas con alcohol. — El peso específico del alcohol empleado era: $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0,7962$.

Mezclas.	Cantidad de tartrato de etilo. — p	Cantidad de alcohol. — q	Peso específico de la mezcla. — $d_{4^\circ}^{20^\circ}$	a para $l = 2,199$ dm.	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
1	77, 98	22, 02	1, 0837	16°, 315	8°, 78
2	35, 74	64, 26	0, 9089	6°, 87	9°, 62
3	22, 33	77, 67	0, 8634	4°, 17	9°, 85

La rotación específica crece débilmente aumentando la cantidad de alcohol, y la curva de las rotaciones es muy poco pronunciada, coincidiendo aproximadamente con una línea recta.

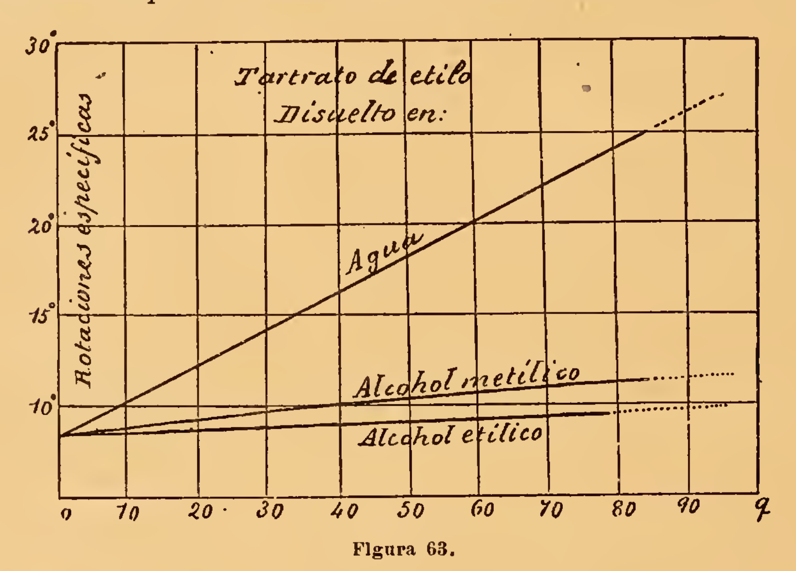


Figura 63.

Empleando la fórmula $[\alpha] = A + Bq$, se obtienen los siguientes valores para las constantes.

MEZCLAS	VALORES DE A	VALORES DE B
1, 2	8°, 34	+ 0,0198
2, 3	8, 52	0,0170
1, 3	8, 36	0,0192

Con los promedios de esos valores se establece la siguiente fórmula:

$$[\alpha]_D = 8{,}41 + 0{,}0187\, q.$$

Empleando la fórmula de tres constantes, resulta: $A = 8^\circ, 27$. La anterior fig. 63 contiene las curvas de las rotaciones del tartrato de etilo para sus mezclas con agua, alcohol etílico y alcohol metílico.

b. Mezclas con alcohol metílico.

Mezclas.	Cantidad de tartrato de etilo. — p	Cantidad de alcohol. metílico. — q	Peso específico de la mezcla. — $d^{20^\circ}_{4^\circ}$	α para $l = 2{,}198$ dm.	$[\alpha]^{20^\circ}_D$
1	77, 46	22, 54	1, 0882	17°, 88	9°, 65
2	56, 65	43, 35	1, 0007	12, 97	10, 41
3	39, 92	60, 08	0, 9381	8, 98	10, 92
4	26, 97	73, 03	0, 8946	5, 87	11, 07
5	15, 31	84, 69	0, 8568	3, 23	11, 21

El pequeño aumento que experimenta la rotación específica del tartrato de etilo por la adición del alcohol metílico, no es proporcional á la dilución de la sustancia activa, sino que está representado por una curva (fig. 63), que al principio se eleva considerablemente, y después más débilmente. En la figura 63, por efecto de la pequeñez de la escala, la curvatura no aparece tan pronunciada. Calculando las constantes por medio de las mezclas 1, 3, 5, resulta la siguiente ecuación:

$$[\alpha]_D = 8^\circ, 42 + 0{,}0625 q - 0{,}0003479 q^2.$$

La constante A se aproxima bastante al valor de la rotación específica obtenida directamente para el tartrato de etilo puro. Si para el cálculo de las constantes se utilizan las mezclas más diluídas, 3, 4, 5, resulta $A = 10^\circ, 25$, bastante diferente de la verdadera rotación, 8°, 31.

c. Mezclas con agua.—Estas mezclas fueron observadas polarimétricamente, inmediatamente después de su preparación.

Mezclas.	Cantidad de tartrato de etilo. — p	Cantidad de agua. — q	Peso específico de la mezcla — $d_{4^o}^{20^o}$	l en dm.	α	$[\alpha]_D^{20^o}$
1	69, 69	30, 31	1, 1508	2, 198	24°, 68	14°, 00
2	39, 82	60, 18	1, 0884	2, 199	19°, 27	20°, 22
3	13, 89	86, 11	1, 0292	2, 198	7°, 92	25°, 20

El considerable aumento que experimenta el poder rotatorio del tartrato de etilo, por la adición de agua, es casi proporcional á la cantidad de ésta. Para las constantes de la fórmula $[\alpha] = A + Bq$, se obtienen los siguientes valores:

MEZCLAS	VALORES DE A	VALORES DE B
1, 2	7°, 69	+ 0, 2082
2, 3	8, 66	0, 1920
1, 3	7, 92	0, 2007

Con los promedios de dichos valores se obtiene la fórmula:

$$[\alpha]_D = 8{,}09 + 0{,}2003\, q.$$

La diferencia que resulta entre el valor de A y el de la rotación específica de la sustancia activa pura, 8°, 31, debe atribuirse á un principio de saponificación del tartrato.

Después de cuarenta y ocho horas se observaron en las anteriores mezclas ángulos de rotación 0°,1 á 0°,2 menores que en las recién preparadas.

De los anteriores estudios, practicados con la esencia de trementina, nicotina y tartrato de etilo, así como de otras muchas investigaciones, pueden deducirse las siguientes conclusiones:

1.ª *La rotación específica de las sustancias activas sufre, cuando aumenta la dilución de las mismas con un líquido inactivo, alteraciones graduales, no repentinas.*—Que esas alteraciones se traduzcan en un aumento ó en una disminución, eso depende de la naturaleza de la

sustancia activa. La rotación específica de la esencia de trementina y del tartrato de etilo, cuando se mezclan con diversos líquidos inactivos, aumenta á medida que es mayor en la mezcla la cantidad de éstos. En la nicotína y el alcanfor (cuyos datos se consignan más adelante) la rotación específica decrece en las mismas circunstancias. En un mismo cuerpo activo obran, sin embargo, en grado diferente las adiciones de cantidades crecientes de los diversos disolventes inactivos. Si se representan gráficamente las variaciones de la rotación específica de una misma sustancia, producidas por dichos disolventes, resultan curvas, que partiendo del mismo punto en el eje de las ordenadas siguen direcciones diferentes. Por consiguiente, cuanto más diluída es la disolución de un cuerpo activo, tanto más se aleja su rotación específica de la que le corresponde en estado de pureza, ó sin mezcla con el disolvente. Se obtiene la variación total de la rotación cuando se calculan sus límites, para $q = 0$ y $q = 100$, por medio de las fórmulas de interpolación.

En las sustancias activas anteriormente estudiadas se obtienen los siguientes datos:

Sustancias activas.	Líquidos inactivos.	$[\alpha]_D$ de la sustancia activa pura. — $q = 0$.	$[\alpha]_D$ correspondiente al máximum de dilución. — $q = 100$.	Diferencias.
Esencia de trementina (levogira)..	Alcohol...........	— 36°, 97	— 38°, 79	+ 1°, 82
	Bencina...........	— 36,97	— 39,79	+ 2,82
	Acido acético.....	— 36,89	— 40,72	+ 3,83
Esencia de trementina (dextrogira)	Alcohol...........	+ 14,17	+ 15,35	+ 1,18
Nicotina (levogira)	Alcohol...........	— 160,83	— 138,59	— 22,24
	Agua.............	— 161,29	— 74,13	— 87,16
Tartrato de etilo (dextrogiro).....	Alcohol...........	+ 8,27	+ 10,19	+ 1,92
	Alcohol metílico..	+ 8,42	+ 11,19	+ 2,77
	Agua.............	+ 8,09	+ 28,12	+ 20,03

De los datos anteriores se deduce que la rotación específica de una sustancia varía de modo muy diferente, según la naturaleza del líquido inactivo con el cual se mezcla.

2.ª *De los poderes rotatorios de un cierto número de disoluciones de una sustancia activa se puede deducir el que le corresponde en estado de pureza.*—El grado de exactitud con que puede hacerse esta determi-

nación es diferente en cada cuerpo activo y depende de las siguientes circunstancias:

a. De la magnitud de las variaciones que experimenta la rotación por efecto del líquido inactivo. Cuanto más grandes son aquéllas, tanto más desfavorables son, en general, las circunstancias (nicotina).

b. De la manera como se verifican las alteraciones de la rotación conforme aumentan las cantidades del disolvente. Si la representación gráfica de esas alteraciones es una línea recta, las condiciones son más favorables para la exacta determinación del poder rotatorio de la sustancia pura, que si están representadas por una curva.

c. De la concentración de las disoluciones que se empleen. Cuanto mayor sea aquélla, tanto más exacta es la determinación. Las experiencias de que se ha dado cuenta anteriormente, demuestran que en los casos en que pueda emplearse la fórmula $[\alpha] = A + Bq$, la constante A coincide más exactamente con la verdadera rotación específica de la sustancia pura, cuando en la disolución más concentrada $p = 50$ por 100 próximamente. Si es preciso recurrir á la fórmula $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$, pueden originarse errores de más de 1 grado, siempre que se empleen disoluciones ó mezclas que contengan menos de 80 por 100 de sustancia activa.

3.ª *En el cálculo de la rotación específica de una sustancia activa en estado de pureza se obtiene siempre el mismo resultado, cualquiera que sea el líquido inactivo que se haya empleado como disolvente.* — Los valores de A encontrados para los cuerpos estudiados antes son los siguientes:

			Diferencias con respecto á la medida directa.
Esencia de trementina (levogira).			
Rotación específica medida directamente..........	$[\alpha]_D =$	37°, 01	
Idem íd. calculada por las mezclas con alcohol......	» =	36,97	— 0°, 04
Idem íd. calculada por las mezclas con bencina......	» =	36,97	— 0,04
Idem íd. calculada por las mezclas con ácido acético.	» =	36,89	— 0,12
Esencia de trementina (dextrogira).			
Rotación específica medida directamente............	» =	14°, 15	
Idem íd. calculada por las mezclas con alcohol......	» =	14,17	+ 0,02
Nicotina (levogira).			
Rotación específica medida directamente............	» =	161°, 55	
Idem íd. calculada por las mezclas con alcohol......	» =	160,83	— 0,72
Idem íd. calculada por las mezclas con agua........	» =	161,29	— 0,26

Tartrato de etilo (dextrogiro).			Diferencias con respecto á la medida directa.
Rotación específica determinada directamente.......	» =	8°,31	
Idem íd. calculada por las mezclas con alcohol......	» =	8,27	— 0°,04
Idem íd. calculada por las mezclas con alcohol metílico..	» =	8,42	+ 0,11
Idem íd. calculada por las mezclas con agua........	» =	8,09	— 0,22

Las diferencias apuntadas son tan pequeñas, que deben considerarse como consecuencia de los errores inevitables de observación.

4.ª *Al hacer la comparación de los poderes rotatorios de diversas sustancias disueltas deben tenerse en cuenta solamente aquellos valores que se refieren á la sustancia activa pura, es decir, los de las constantes A.*— Si se adoptan las rotaciones específicas alteradas por la acción de los líquidos inactivos que sirven para hacer las mezclas ó las disoluciones, las relaciones que puedan existir entre ellas estarán tanto más ocultas, cuanto más diluidas sean dichas mezclas ó disoluciones empleadas para determinar aquellas rotaciones. Por lo demás, en ciertos casos, la constante A puede tener otra importancia que la de fijar la rotación específica propia de las moléculas activas. Esos casos ocurren cuando las sustancias dotadas de poder rotatorio forman alguna combinación con el disolvente, ó bien las moléculas de este último se reunen en grupos asimétricos que pueden ser activos.

100. *Determinación de la verdadera rotación específica de los cuerpos sólidos activos.*—El método que vamos á describir está fundado en las conclusiones anteriores. Ante todo, ha de procurarse preparar disoluciones lo más concentradas que sea posible, y puesto que es indiferente que sea uno ú otro el disolvente, se escogerá el que permita satisfacer la anterior condición. Se prepararán, por lo menos, tres disoluciones de diferente concentración, y se determinarán sus rotaciones específicas. Si se traza la curva de las rotaciones, y ésta difiere poco de una línea recta, podrá emplearse la fórmula $[\alpha] = A + Bq$, calculando por medio de ella el valor de la constante A. Cuando la curva de las rotaciones no sea una línea recta, es preciso preparar mayor número de disoluciones, con objeto de fijar un gran número de puntos de la curva y formarse más completa idea de su forma. Se establecerá de este modo la fórmula de interpolación

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2,$$

ú otra que se acomode á la forma de la curva, y la constante A representará la rotación específica de la sustancia activa en estado de pureza. También se puede hallar dicha rotación gráficamente, prolongando la curva hasta su intersección con el eje de las y; la ordenada de ese punto, cuya abscisa es $q = o$, será el valor de la rotación que se busca.

Se comprende perfectamente que los valores hallados por medio de esas extrapolaciones han de acogerse con cierta reserva. Para obtener mayor exactitud, es preciso practicar estas investigaciones con muchos disolventes; si concuerdan entonces, aproximadamente, todos los valores hallados para A, podrá admitirse su promedio como verdadera expresión de la rotación específica de la sustancia en estado de pureza; en otro caso, hay que renunciar al empleo de este procedimiento, el cual, por otra parte, no puede utilizarse sino cuando el grado de solubilidad de la sustancia permite obtener disoluciones en que $p = 50$, por lo menos, y en el caso de que la curva de las rotaciones difiera poco de una línea recta.

Como ejemplo de esta clase de investigaciones citaremos las practicadas por Landolt con el alcanfor común, cuyos resultados se consignan á continuación.

Disolventes.	Números de las disoluciones.	Cantidad de alcanfor. — p	Cantidad de disolvente — q	Peso específico de la disolución — $d^{20°}_{4°}$	$\alpha^{20°}_{D}$ para $l = 2{,}1979\,dm$	$[\alpha]^{20°}_{D}$
Acido acético..	1	65,2519	34,7481	0,98983	72°, 117	50°, 801
	2	39,7183	60,2817	1,01128	41,652	47,181
	3	15,8819	84,1181	1,03389	15,887	44,021
Eter acético...	1	53,7260	46,2740	0,93269	58,492	53,109
	2	34,5489	65,4511	0,91987	36,520	52,283
	3	14,9221	85,0779	0,90686	15,290	51,408
Eter acético monoclorado....	1	54,2184	45,7816	1,04206	65,356	52,631
	2	31,3990	68,6010	1,08670	38,340	51,123
	3	14,2332	85,7668	1,12243	17,543	49,961
Bencina	1	63,1250	36,8750	0,93067	63,575	49,236
	2	49,6359	50,3641	0,91920	47,097	46,966
	3	24,3169	75,6831	0,89910	20,638	42,948
Dimetilanilina.	1	57,1519	42,8481	0,95997	59,533	49,370
	2	36,0428	63,9572	0,95914	35,151	46,263
	3	15,1028	84,8972	0,95813	13,708	43,101
Alcohol metílico..........	1	49,3866	50,6134	0,88093	46,840	49,996
	2	30,3154	69,6846	0,85318	26,820	47,179
	3	11,2590	88,7410	0,82700	9,382	45,844

Disolventes.	Números de las disoluciones...	Cantidad de alcanfor. — p	Cantidad de disolvente — q	Peso específico de la disolución — $d^{20°}_{4°}$	$\alpha^{20°}_{D}$ para $l=2,1979\,dm$	$[\alpha]^{20°}_{D}$
Alcohol........	1	54,7281	45,2719	0,88021	50,634	47,823
	2	49,8142	50,1858	0,87194	44,806	46,934
	3	30,1620	69,8380	0,84031	25,013	44,901
	4	15,0920	84,9080	0,81752	11,840	43,661
	5	9,6883	90,3117	0,80943	7,378	42,806

En todas las disoluciones disminuye la rotación específica con-

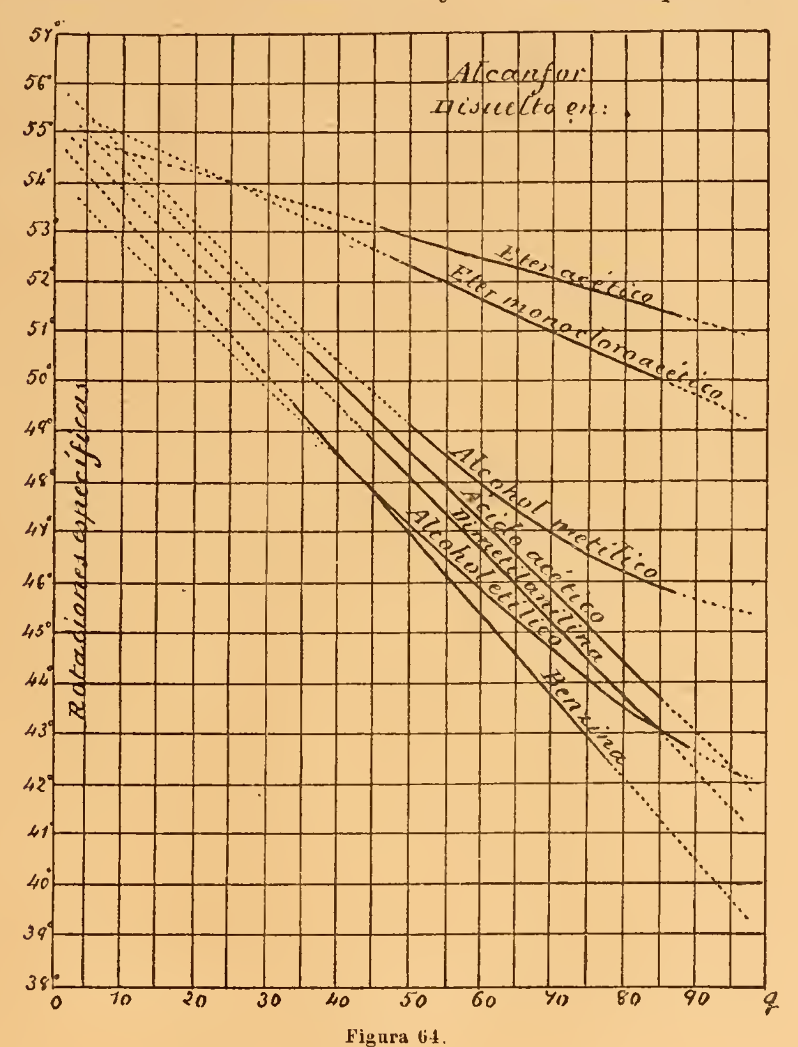


Figura 64.

forme se aumenta la cantidad de disolvente; pero en diferente grado, según la naturaleza de éste. La figura 64 muestra que las curvas de las rotaciones son casi líneas rectas, cuando los disolventes son ácido acético, éter acético, éter acético monoclorado, bencina ó dimetilanilina, pudiéndose aplicar en esos casos la fórmula $[\alpha] = A + Bq$. Con los alcoholes metílico y etílico, por el contrario, la curva difiere bastante de una línea recta, y es preciso emplear la fórmula

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2.$$

El cuadro siguiente contiene: 1.°, los valores de las constantes *A* y *B*, obtenidos con las diferentes disoluciones; 2.°, la fórmula de interpolación que se obtiene empleando los promedios de aquellas constantes; 3.°, las rotaciones específicas de las disoluciones, calculadas por medio de dicha fórmula, y las medidas directamente.

DISOLVENTES	Disoluciones.	VALORES DE A	VALORES DE B	Fórmulas de interpolación.	Disoluciones.	$[\alpha]_D$ calculada.	Diferencia con la medida.
Acido acético	1,2	55,73	—0,1418	$[\alpha]_D = 55{,}49 - 0{,}13723q$	1	50°, 73	— 0°, 39
	2,3	55,17	—0,1326		2	47,22	+ 0,04
	1,3	55,58	—0,1373		3	43,95	— 0,07
Eter acético	1,2	55,11	—0,04307	$[\alpha]_D = 55{,}15 - 0{,}04383q$	1	53,12	+ 0,01
	2,3	55,21	—0,04458		2	52,28	0,00
	1,3	55,14	—0,04384		3	51,41	0,00
Eter acético monoclorado	1,2	55,65	—0,06608	$[\alpha]_D = 55{,}70 - 0{,}06685q$	1	52,64	+ 0,01
	2,3	55,77	—0,06769		2	51,12	0,00
	1,3	55,69	—0,06677		3	49,97	+ 0,01
Bencina	1,2	55,45	—0,1683	$[\alpha]_D = 55{,}21 - 0{,}1630q$	1	49,19	— 0,05
	2,3	54,96	—0,1587		2	47,00	+ 0,03
	1,3	55,21	—0,1620		3	42,87	— 0,08
Dimetilanilina	1,2	55,68	—0,1472	$[\alpha]_D = 55{,}78 - 0{,}1491q$	1	49,40	+ 0,03
	2,3	55,92	—0,1510		2	46,25	— 0,01
	1,3	55,76	—0,1491		3	43,13	+ 0,03
Alcohol metílico	1, 2, 3			$[\alpha]_D = 56{,}15 - 0{,}1749q + 0{,}0006617q^2$			
Alcohol	1, 3, 5			$[\alpha]_D = 54{,}38 - 0{,}1614q + 0{,}0003690q^2$	2	47,21	+ 0,28
					4	43,33	— 0,33

Si se comparan los valores obtenidos para A con las diferentes disoluciones, resulta una concordancia entre ellos bastante satisfactoria, teniendo en cuenta la considerable extrapolación (desde $q = 35$ á 50 hasta $q = 0$) que se ha practicado. Por consiguiente, el promedio de dichos valores puede aceptarse como el verdadero de la rotación especifica del alcanfor puro. La constante B, que depende de la naturaleza del disolvente, varía, por el contrario, muy considerablemente. Si por medio de las fórmulas de interpolación correspondientes se calculan las rotaciones especificas para los valores extremos de $q = 0$, $q = 100$, resultan las que se consignan á continuación, las cuales demuestran hasta qué punto pueden alterar los diferentes disolventes la rotación especifica del alcanfor.

DISOLVENTES	$[\alpha]_D$ para $q = 0$. — Sustancia pura.	$[\alpha]_D$ para $q = 100$. — Dilución infinita.	Variación total de la rotación especifica.
Acido acético	55°, 5	41°, 8	13°, 7
Eter acético	55,2	50,8	4,4
Eter acético monoclorado	55,7	49,0	6,7
Bencina	55,2	38,9	16,3
Dimetilanilina	55,8	40,9	14,9
Alcohol metílico	56,2	45,3	10,9
Alcohol etílico	54,4	41,9	12,5

De las anteriores cifras relativas á la sustancia pura se deduce, por último, que la rotación especifica del alcanfor, á la temperatura de 20° es:

$$[\alpha]_D = 55°,4, \text{ con un error medio de } \pm 0°,4.$$

101. *Producción de un valor mínimo de la rotación específica.*— Este fenómeno extraordinario se ha observado en los siguientes casos:

1.° *Nicotina disuelta en agua.*— Como ya se dijo anteriormente (99), la rotación especifica de la nicotina mezclada con agua disminuye de un modo considerable, hasta el punto de que desde $[\alpha]_D^{20°} = -161°,55$, que corresponde á la nicotina pura, desciende hasta el valor de —75° 53, cuando la cantidad de agua de la mezcla llega hasta 91,03 por 100.

Přibram fué el primero que observó que, cuando q aumenta desde 96 á 99 por 100, la rotación especifica crece desde — 77°,03 hasta

— 79°, 32. Este punto ha sido estudiado detenidamente por Hein (*), el cual determinó el mínimo de la rotación de la nicotina en ocho disoluciones de esa sustancia, á las temperaturas de 5°, 15° y 20°. Igualmente practicó una serie de determinaciones crioscópicas de los pesos moleculares de la nicotina ($C^{10} H^{14} N^2 = 162$) en mezclas de igual concentración que las anteriores. Los resultados obtenidos por él se consignan á continuación.

En cien partes en peso.

Nicotina — p	Agua. — q	$[\alpha]_D^{5^\circ}$	$[\alpha]_D^{15^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	Determinaciones de pesos moleculares. Nicotina en 100 partes.	Peso molecular hallado.	Diferencias con respecto á 162.
15,592	84,408	— 73°, 39	— 76°, 18	— 77°, 59	13,736	275	113
11,206	88,794	— 73,05	— 75,96	— 77,01	11,512	261	99
10,258	89,742	— 72,78*	— 75,59*	— 76,89	8,307	235	73
8,307	91,693	— 73,07	— 75,76	— 76,84*	5,700	209	47
5,700	94,300	— 73,81	— 76,00	— 76,96	3,016	180	18
3,016	96,984	— 74,46	— 76,27	— 77,25	2,042	168	6
2,042	97,958	— 74,74	— 76,35	— 77,32	1,225	165	3
1,061	98,939	— 74,79	— 76,83	— 77,66	0,346	163	1

A las temperaturas 5° y 15° se presenta un mínimo de la rotación (señalado con un asterisco) cuando la cantidad de nicotina es de 10 por 100, próximamente, y á la temperatura de 20° corresponde dicho mínimo á $p = 8$ por 100 próximamente. De las determinaciones de pesos moleculares se deduce que la nicotina existe con moléculas normales en las disoluciones muy diluídas, mientras que en las mezclas más concentradas hay agrupación de moléculas. En ambos casos, la rotación específica es mucho menor que en la nicotina pura. Cuando los grupos de moléculas se dividen, al aumentar la dilución, como lo demuestra la disminución del peso molecular, existirá mayor cantidad de nicotina libre, y la rotación específica será más elevada. De esta manera pueda explicarse quizás, en el caso presente, la existencia de un mínimo.

En la figura 65 se representan gráficamente las variaciones de la

(*) Hein: *Uber das specifische Drehungsvermögen und das Moleculargewicht des Nicotins in Lösungen.*— Inaug. Diss., Berlín (1896).

rotación específica de la nicotina en mezclas poco concentradas con agua.

1.° *Alcanfor disuelto en ácido isovalérico ó en ácido caproico.*— Vogel (*) ha estudiado las siguientes disoluciones bastante concentradas.

DISOLVENTE: ÁCIDO ISOVALÉRICO			DISOLVENTE: ÁCIDO CAPROICO		
Alcanfor. — p	Ácido. — q	$[\alpha]_D^{20°}$	Alcanfor. — p	Ácido. — q	$[\alpha]_D^{20°}$
52,37	47,63	+53°, 43	49,84	50,16	+53°,17
46,71	53,29	53,29	47,88	52,12	53,63
43,03	56,97	53,16	43,30	56,70	53,46
38,55	61,45	53,10*	36,48	63,52	53,22*
36,71	63,29	53,20	26,19	73,81	53,42
32,22	66,78	53,28	18,49	81,51	53,70
27,06	72,94	53,40	8,53	91,47	56,51
18,28	81,72	54,51	2,31	97,69	67,19
12,63	87,37	56,02			
9,46	90,54	58,17			
4,36	95,64	68,41			

Se deduce de los datos anteriores, cuya representación gráfica contiene la anterior figura 65, que la rotación específica del alcanfor disminuye á medida que se aumenta la cantidad de disolvente (débilmente al principio) hasta que alcanza un mínimo cuando el tanto por ciento de ácido isovalérico es de 61,45, ó el de ácido caproico, de 63,52. Después empieza un aumento lento, y cuando se llega á disoluciones muy diluídas sobreviene repentinamente una elevación considerable. El mínimo de la rotación no corresponde á ninguna relación molecular sencilla entre el alcanfor y el ácido.

Vogel ha establecido las siguientes fórmulas para los dos disolventes:

Acido isovalérico....... $[\alpha]^{20°} = 57,15 - 0,12572\, q + 0,001000\, q^2$

Idem caproico......... $[\alpha]_D^{20°} = 58,90 - 0,16846\, q + 0,001279\, q^2$

Las disoluciones de alcanfor en otros ácidos de la serie grasa no ofrecen mínimos de la rotación, ni la elevación considerable de ella

(*) Vogel: *Uber das optische Drehungsvermögen des Camphers. Inaug. Diss.* Berlín.—(1892).

en las muy diluídas, sino un descenso continuo á medida que se

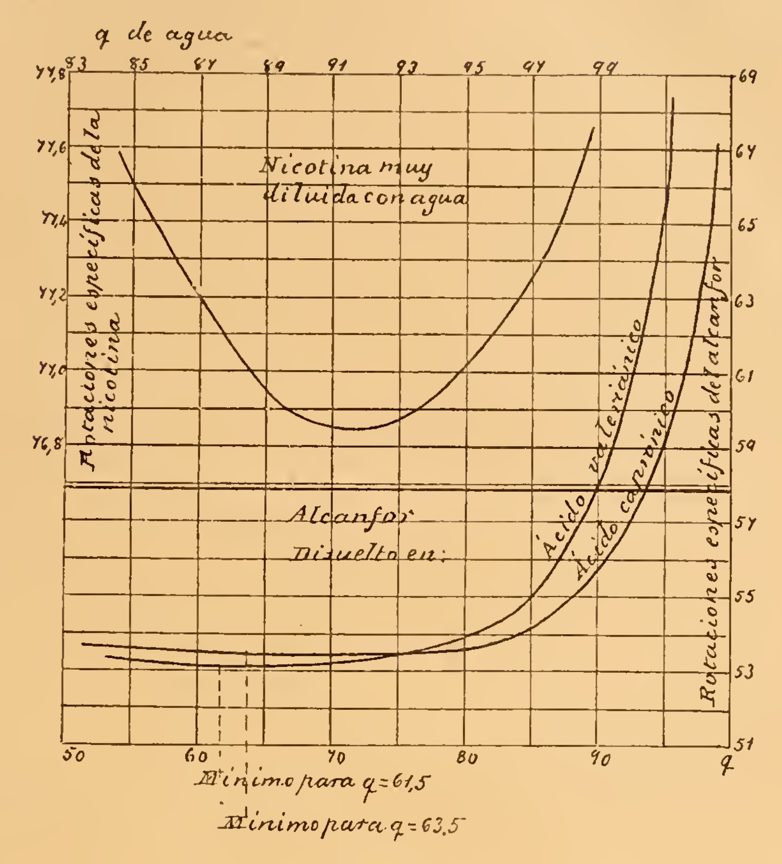


Figura 65.

aumenta la cantidad de ácido. Vogel consigna los siguientes resultados de sus investigaciones.

DISOLVENTES							
Ácido fórmico.		Ácido acético.		Ácido propiónico.		Ácido N-butírico.	
q	$[\alpha]_D^{20°}$	q	$[\alpha]_D^{20°}$	q	$[\alpha]_D^{20°}$	q	$[\alpha]_D^{20°}$
35,89	+39°,93	47,25	+49°,37	60,92	+50°,53	49,10	+52°,49
49,11	35,08	61,16	47,20	69,40	49,70	63,07	51 35
57,68	32,38	65,65	46,60	76,93	48,98	68,39	50,94
65,62	29,85	70,40	45,93	86,30	48,34	76,76	50,07
75,95	26,91	80,78	44,24			88,34	49,67
79,56	26,03	83,58	43,87			93,44	49,56
		91,50	43,36				

La acción de los anteriores ácidos sobre la rotación específica del alcanfor puro (+ 55°,4) disminuye á medida que aumenta el peso molecular del disolvente. La acción especial de los ácidos isovaleriánico y caprónico, que hemos consignado anteriormente, no se ha explicado hasta ahora.

102. *Cambio del signo de la rotación por variación de la concentración.*—En las sustancias cuya rotación específica disminuye por el aumento de la cantidad de disolvente, puede suceder que aquélla se anule, y si prosigue la dilución, que cambie de signo. Este fenómeno lo observó por primera vez Schneider en disoluciones acuosas del ácido málico común, y de algunos malatos, sobre las cuales obtuvo los siguientes resultados:

Ácido málico.		Hidromalato de sodio.		Malato de sodio.		Malato de bario.	
q	$(\alpha)_D^{20^\circ}$	q	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	q	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	q	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
29, 88	+ 3°, 34	39, 45	+ 0°, 15	34, 47	+ 4°, 72	90, 62	+ 1°, 81
40, 01	+ 2, 31	50, 46	— 1, 71	44, 74	+ 2, 15	91, 50	+ 1, 61
50, 13	+ 1, 38	60, 28	— 3, 27	51, 21	+ 0, 50	95, 01	+ 0, 54
53, 53	+ 1, 00	69, 98	— 4, 26	53, 16	— 0, 16	98, 04	— 0, 11
62, 47	+ 0, 17	79, 81	— 5, 57	57, 78	— 1, 26		
63, 34	+ 0, 09	80, 05	— 5, 64	66, 09	— 3, 43		
64, 74	— 0, 04			70, 01	— 4, 34		
70, 31	— 0, 34			74, 73	— 5, 28		
70, 94	— 0, 63			85, 34	— 6, 98		
83, 35	— 1, 58			94, 73	— 8, 39		
85, 65	— 1, 73						
91, 68	— 2, 20						

La relación entre la rotación específica de las anteriores sustancias y la cantidad q de agua, se expresa por las siguientes fórmulas:

Acido málico....................... $[\alpha]_D^{20^\circ} = 5{,}89 - 0{,}0896\, q.$

Hidromalato de sodio.......... ... $[\alpha]_D^{20^\circ} = 9,37 - 0{,}2791\, q + 0{,}001152\, q^2.$

Malato de sodio.................... $[\alpha]_D^{20^\circ} = 15,20 - 0{,}3322\, q + 0{,}000814\, q^2.$

Si se hace $A + Bq + Cq^2 = 0$, y se sustituyen en esta ecuación los

anteriores valores de A, B, C, resultarán para q los siguientes, que corresponden á disoluciones inactivas:

Acido málico	$q = 65,76$.
Hidromalato de sodio	$q = 40,25$.
Malato de sodio	$q = 52,57$.

En los demás malatos alcalinos no se invierte el signo de la rotación, sino que ésta crece continuamente desde las disoluciones más concentradas hasta las más diluídas. En cambio, hay también variación de signo en el *l* — lactato de sodio, disuelto en alcohol (Purdie y Walker), y también en las disoluciones acuosas del *d* — metoxilsuccinato de bario (Purdie y Marshall) y *d* — etoxilsuccinato de bario (Purdie y Walker), como se demuestra en el siguiente cuadro, en el cual *c* representa, como ordinariamente, el número de gramos de sustancia activa contenido en 100 centímetros cúbicos de la disolución. Al final se indican las concentraciones que corresponden á la rotación nula.

l — Lactato de sodio (en alcohol).		*d* — Metoxilsuccinato de bario (en agua).		*d* — Etoxilsuccinato de bario (en agua).	
c	$[\alpha]_D^{10°}$	*c*	$[\alpha]_D^{18°}$	*c*	$[\alpha]_D^{19°}$
23,21	— 2°,28	26,13	— 14°,27	21,48	— 4°,37
19,79	— 2,22	12,42	— 7,36	10,77	+ 2,46
11,20	— 0,80	3,75	— 2,21	4,56	+ 6,37
9,29	— 0,48	1,15	+ 3,16		
7,47	+ 1,34				
5,60	+ 2,50				
2,24	+ 8,93				
1,12	+ 10,36				
0,56	+ 20,53				
8,81	0,00	3,85	0,00	14,63	0,00

Se observa también cambio de signo de la rotación en las siguientes sustancias estudiadas por Freundler, partiendo de la concentración $c = 100$.

d.—Diacetiltartrato de etilo.		*d.*—Dicaproiltartrato de propilo.			
En cloroformo.		En bromoformo.		En bencina.	
c	$[\alpha]_D$	c	$[\alpha]_D$	c	$[\alpha]_D$
100	+ 5°,0	100	+ 2°,2	100	+ 2°, 2
50	— 5,3	23,16	— 5,2	19,59	— 2,0
40	— 5,9	5,88	— 7,1	10,83	— 3,6
30	— 6,5	2,39	— 8,0	5,45	— 4,3
20	— 7,1			1,54	— 5,4
10	— 7,5				
5	— 8,8				
2,5	— 10,0				

Crecimiento ó decrecimiento de la rotación específica, producidos por el aumento de dilución de las disoluciones. — De las observaciones practicadas hasta ahora, se deducen los siguientes principios:

1.° En los ácidos activos y sus sales, se nota tan pronto aumento como disminución de la rotación específica, como sucede en sustancias tan afines como el tartrato de potasio y el de sodio.

2.° En los alcaloides y sus sales es fenómeno general el aumento de la rotación.

3.° En las sustancias del grupo del azúcar muestran las monosacáridas disminución, las disacáridas, aumento.

103. *B) Influencia que ejerce en la rotación específica la naturaleza del disolvente.* — Si se disuelven las mismas cantidades de una sustancia activa en diversos líquidos inactivos, la rotación específica puede adquirir valores muy diferentes, según se ha visto anteriormente. Vamos á consignar algunos datos para demostrar este principio de un modo indudable.

Freundler halló para las sustancias que se designan en el siguiente cuadro, en disoluciones cuya concentración $c = 5$ á 6, las rotaciones específicas que en él se expresan:

	Diacetiltartrato de N-propilo.	Dibutiriltartrato de N-propilo.	Dicaproiltartrato de N-propilo.
	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
Sustancia activa pura...	+ 13°, 3	+ 5°, 2	+ 2°, 2
Disolución en:			
Sufuro de carbono.......	+ 36,7	+ 28,8	+ 27,5
Alcohol metílico........	+ 12,1	+ 9,3	+ 5,4

	Diacetiltartrato de N-propilo. — $[\alpha]_D$	Dibutiriltartrato de N-propilo. — $[\alpha]_D$	Dicaproiltartrato de N-propilo. — $[\alpha]_D$
Acetona	+ 10,4	+ 7,2	+ 5,3
Alcohol etílico	+ 9,6	+ 6,3	+ 3,6
Bromuro de etileno	+ 8,6	+ 5,5	+ 2,4
Butirona	+ 8,5	+ 3,8	+ 1,3
Cloruro de etilideno	+ 6,4	+ 2,7	
Cloruro de monocloroetilideno	+ 6,4	+ 2,3	+ 0,6
Ligroina	+ 6,2	+ 2,6	— 0,2
Cloruro de metileno	+ 5,7	+ 2,8	
Cloruro de etileno	+ 5,3	+ 3,1	+ 0,3
Ioduro de metilo	+ 4,7	+ 1,7	
Carbono tetraclorado	+ 3,8	+ 0,6	— 1,9
Toluol	+ 3,4	+ 0,6	— 2,1
Bromuro de metileno	+ 1,7	+ 2,4	
Bencina	+ 1,2	— 1,4	— 4,3
Cloroformo	+ 1,2	— 0,1	— 4,0
Bromoformo	— 2,6	— 3,8	— 7,1

Se ve que la rotación específica propia de la sustancia pura aumenta ó disminuye por la acción del disolvente, y que la clasificación de los disolventes, según el grado de su influencia, es casi la misma para las tres sustancias citadas.

Aun las sustancias de rotación más constante, como el azúcar, muestran notables variaciones de ella cuando están disueltas en diversos líquidos.

Tollens estudió disoluciones de azúcar, cuyas composiciones se indican, resultando los siguientes valores de $[\alpha]$

10 partes de azúcar + 90 de agua		$[\alpha]_D$	= + 66°,67
10 partes de azúcar + 23 de agua + 67 de	Alcohol etílico	»	= + 66,83
	Acetona	»	= + 67,40
	Alcohol metílico	»	= + 68,63

Por último, puede producirse hasta inversión del sentido de la rotación empleando diferentes disolventes. El cuadro anterior ofrece ejemplos de ello, y puede adicionarse el siguiente:

d.—Acido tártrico, cuya rotación es dextrogira disuelto en agua, y levogira cuando el disolvente es una mezcla de acetona y éter.

Přibram halló muy notables diferencias empleando los siguientes líquidos, cuya concentración era siempre $c = 5$.

Acido tártrico, disuelto en

Agua	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	=	$+ 14^\circ,40$
Alcohol	»	=	$+ 3,79$
Volúmenes iguales de alcohol y mononitrobenzol	»	=	$+ 3,17$
» » » y nitroetano	»	=	$+ 3,09$
» » » y mononitrotoluol	»	=	$- 0,69$
» » » y bromuro de etilo	»	=	$- 3,62$
» » » y benzol	»	=	$- 4,11$
» » » y toluol	»	=	$- 6,19$
» » » y xilol	»	=	$- 6,52$
» » » y cimol	»	=	$- 7,91$
» » » y monoclorobenzol	»	=	$- 8,09$

104. *C) Influencia de la temperatura en la rotación específica.* — La elevación de la temperatura influye sobre las diversas sustancias activas en distinto sentido: en unas, produce aumento de la rotación específica, y en otras, disminución en grado muy variable.

Si un líquido activo se introduce en un tubo provisto de otro lateral que permita la dilatación del líquido, al calentar éste, disminuye la densidad y, por consiguiente, el número de moléculas activas que existe en un cierto espesor del medio, por cuya razón debe originarse una disminución del ángulo de rotación. Por otra parte, la longitud del tubo aumenta por la dilatación y se produce una acción contraria á la anterior. Si se calcula la rotación específica del líquido por la fórmula $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$, esas acciones deben neutralizarse, determinando la densidad del líquido y la longitud del tubo á la misma temperatura que el ángulo de rotación. Los valores de $[\alpha]$ así obtenidos, habrían de ser iguales si la temperatura no ejerciera ninguna influencia sobre la rotación específica; pero eso no sucede en absoluto en ningún cuerpo activo.

Sobre la influencia de la temperatura en la rotación de las sustancias activas en estado líquido, existen pocas investigaciones. Se ha notado aumento de rotación específica por la elevación de la temperatura, en los siguientes cuerpos:

1.° *Nicotina (levogira).* — Según las observaciones de Landolt, cuyos resultados se consignan á continuación, las alteraciones en la rotación específica son:

TEMPERATURAS	Peso específico. $d^{20°}_{4°}$	l	α_D	$[\alpha]_D$
10°,2	1,01837	99,914 *mm*	— 163°, 776	— 160°,96
20,0	1,01101	99,923	— 163,204	— 161,55
30,0	1,00373	99,932	— 162,450	— 161,96

Las longitudes del tubo están calculadas por medio de la medida á la temperatura de 20°, con auxilio del coeficiente de dilatación del vidrio, 0,0000086.

Resulta de las anteriores cifras, que mientras el ángulo de rotación va siendo menor conforme se eleva la temperatura, la rotación específica aumenta, por el contrario. Dicho aumento es pequeño: 0°,05 por 1° de temperatura.

2.° *Éteres levogiros del ácido glicérico y diacetil glicérico.* — Estas sustancias ofrecen igualmente aumento del valor de $[\alpha]_D$, según Frankland y Mac Gregor. Dentro de las temperaturas ordinarias, dicho aumento para 1° de elevación es el siguiente:

Éter metilglicérico	0°, 036
Idem etilglicérico	0,033
Idem metildiacetilglicérico	0,073
Idem etildiacetilglicérico	0,067
Idem N-propildiacetilglicérico	0,063
Idem isopropildiacetilglicérico	0,065
Idem isobutildiacetilglicérico	0,054
Idem N-heptildiacetilglicérico	0,067
Idem N-octildiacetilglicérico	0,043

3.° *Éteres dextrogiros del ácido tártrico.* — Pictet obtuvo los siguientes resultados:

	TEMPERATURAS	
	20°	100°
Éter metiltártrico	$[\alpha]_D = + 2°, 14$	$[\alpha]_D = + 6°, 00$
Idem etiltártrico	» = + 7,66	» = + 13,29
Idem N-propiltártrico	» = + 12,44	» = + 17,11
Idem J-propiltártrico	» = + 14,89	» = + 18,82

Si el aumento de [α] fuera proporcional á la temperatura, dentro de los límites consignados, su valor sería de 0°,05 á 0°,07, por cada grado de elevación de temperatura.

4.° *Diversas sustancias.*— Se ha observado también crecimiento del ángulo de rotación por el aumento de temperatura en las siguientes sustancias dextrogiras:

Óxido de isobutilisoamilo (Le Bel y Colson).
Idem de diisoamilo (Colson).
Idem de metilisoamilo (Colson).
Acetato de amilo (Colson).
Y en la levogira:
Lactato de metilo (Le Bel).

Sobre la cuestión de si el cambio de valor de la rotación pudiera depender de que al descender la temperatura se efectúa una polimerización de la sustancia, ha hecho notar Le Bel, que, según las investigaciones de Ramsay: 1.°, el tartrato de etilo posee á todas las temperaturas peso molecular simple; 2.°, al óxido de isobutilamilo le sucede lo mismo entre las temperaturas de — 23° y + 125°, 3; 3.°, por el contrario, el propilglicol tiene, por encima de 100° de temperatura, peso molecular doble del que corresponde á su fórmula, y á la temperatura ordinaria, cuádruple, sin que esta polimerización se deje traslucir por una variación de su actividad óptica. De estos datos se deduce que no debe atribuirse el efecto que estudiamos á la causa indicada.

La disminución de la rotación específica con la elevación de temperatura ha sido comprobada por Gernez en algunos aceites esenciales. Se desprende de sus estudios que esa disminución puede expresarse por las siguientes fórmulas, que son aplicables desde 0° á 150° de temperatura:

Esencia de trementina dextrogira..	$[\alpha]_D$	$= 36'61 - 0{,}004437 \,.\, t$
Idem de naranja dulce.............	»	$= 115{,}31 - 0{,}1237 \,.\, t - 0{,}000016 \,.\, t$
Idem de íd. amarga................	»	$= 118{,}55 - 0{,}1175 \,.\, t - 0{,}00216 \,.\, t^2$

La disminución continúa con más intensidad cuando se ha excedido la temperatura de ebullición, y las sustancias pasan al estado de vapores. La dispersión rotatoria, por el contrario, según ha demostrado el mismo Gernez, no sufre con el calor ninguna alteración sensible.

Las sustancias sólidas activas, en disolución, ofrecen, por la acción del calor, aumento ó disminución, lo mismo del ángulo de rotación que de la rotación específica. La tabla siguiente comprende

las sustancias activas que experimentan esos efectos, incluyendo las sólidas en disolución y las que son líquidas en estado natural.

VARIACIÓN DE LA ROTACIÓN ESPECÍFICA POR LA ELEVACIÓN DE TEMPERATURA

Aumento de la rotación levogira.

Nicotina:
Éteres de los ácidos glicérico y diacetilglicérico.
Acido málico en disoluciones acuosas muy diluídas.

Disminución de la rotación levogira.

Esencia de trementina levogira.
Levulosa disuelta en agua.
Azúcar invertido ídem íd.
Sacarina ídem id.
Acido fenilglicólico ídem íd.
Santoninato de sodio ídem íd.
Quinina disuelta en alcohol.
Sulfato y bisulfato de quinina ídem íd.
Cinconidina ídem íd.
Tebaina ídem íd.
Glutina disuelta en agua.

Aumento de la rotación dextrogira.

Oxido de isobutil amilo.
Idem de metilisoamilo.
Idem de diisoamilo.
Acetato de amilo.
Lactato de metilo.
Éteres del ácido tártrico.
Acido tártrico disuelto en agua.
Tartratos alcalinos ídem íd.
Acido glucourónico disuelto en agua.
Xilosa ídem íd.
Éter N-propildibutiriltártrico disuelto en bromuro de monobromoetilideno.

Disminución de la rotación dextrogira.

Esencia de trementina dextrogira.
Idem de naranja dulce.
Idem íd. amarga.
Acido málico en disolución concentrada.
Azúcar de caña en agua.
Lactosa en ídem.
Maltosa en ídem.
Galactosa en ídem.
Arabinosa en ídem.
Ramnosa en ídem.
Cinconicina, en alcohol.
Conquinina en ídem.
Sulfato de conquinina en agua.
Tártaro emético, en ídem.

En las siguientes sustancias se ha observado que cambia el signo de la rotación por la acción del calor, pasando por una temperatura para la cual no existe actividad óptica.

Acido aspártico, disuelto en agua; su rotación pasa de dextrogira á levogira.

Acido málico, disuelto en agua; su rotación pasa de dextrogira á levogira.

Acido tártrico, disuelto en agua; su rotación pasa de levogira á dextrogira.

Azúcar invertido, disuelto en agua; su rotación pasa de levogira á dextrogira.

Sobre estas cuatro sustancias existen los siguientes datos:

Acido aspártico.—Sus disoluciones acuosas exentas de otros ácidos, así como de álcalis, poseen á la temperatura ordinaria rotación dextrogira; pero, según Ellen Cook, disminuye con la temperatura, á los 75° son inactivas, y después, la rotación levogira va creciendo. Empleando disoluciones sobresaturadas se han hallado las siguientes rotaciones específicas para el amarillo medio, $[\alpha]_j$, que se pueden transformar en $[\alpha]_D$, multiplicándolas por 0, 89. Los valores para la concentración c se deducen de la determinación de la densidad á la misma temperatura á que se midió la rotación.

Disolución.	Cantidad de sustancia activa. — p	Temperatura.... t	Peso específico. — $d\,{}^{t}_{4^\circ}$	Concentración. — c	Angulo de rotación. — α_j	Rotación específica. $[\alpha]_j$	Rotación específica. $[\alpha]_D$
1	0,528	20°	1,00185	0,531	+ 0°, 103	+ 4°, 90	+ 4°, 36
2	1,872	32	1,0043	1,880	+ 0,320	+ 4,25	+ 3,78
»	»	40	1,0015	1,875	+ 0,255	+ 3,40	+ 3,04
»	»	50	1,0004	1,873	+ 0,130	+ 1,74	+ 1,55
»	»	60	0,9917	1,857	+ 0,102	+ 1,37	+ 1,22
»	»	75	0,9821	1,838	0	0	0
»	»	77	0,9800	1,835	— 0,050	— 0,68	— 0,61
»	»	80	0,9777	1,830	— 0,062	— 0,85	— 0,76
»	»	90	0,9747	1,825	— 0,155	— 2,12	— 1,86

Acido málico.—Posee, en disolución concentrada, poder rotatorio dextrogiro, que disminuye por el calor; las disoluciones diluidas son levogiras, y tanto más fuertemente, cuanto más se eleva la temperatura. Con una cierta concentración se observa, en frío, rotación dextrogira, y en caliente, levogira, y la temperatura que corresponde al estado de inactividad cambia con el tanto por ciento, p, de ácido.

Thomsen ha estudiado, bajo este punto de vista, el ácido málico y el malato neutro de sodio, obteniendo los siguientes resultados:

	p	$t = 10°$	$t = 20°$	$t = 30°$
Acido málico...	53,75	$[\alpha]_D = + 2°, 52$	$[\alpha]_D = + 1°, 73$	$[\alpha]_D = + 0°, 91$
	40,44	» $= + 1,31$	» $= + 0,51$	» $= - 0,12$
	28,67	» $= + 0,33$	» $= - 0,35$	» $= - 0,83$
	21,65	» $= - 0,44$	» $= - 0,90$	» $= - 1,43$
Malato de sodio.	42,75	» $= + 0,38$	» $= - 0,89$	» $= - 2,01$

Acido tártrico.—Biot observó que cuando se funde el ácido tártrico con poca agua, posee al principio rotación dextrogira, que va disminuyendo á medida que desciende la temperatura, hasta que al solidificarse la masa se convierte en levogira.

La rotación dextrogira de que están dotadas las disoluciones acuosas de ácido tártrico aumenta considerablemente por el calor, como se deduce de las siguientes investigaciones de Krecke:

TEMPERATURA	Tanto por ciento de ácido tártrico contenido en la disolución.		
	40 por 100	20 por 100	10 por 100
0°	$[\alpha]_D = + 5°, 53$	$[\alpha]_D = + 8°, 66$	$[\alpha]_D = + 9°, 95$
10	» $= + 7,49$	» $= + 9,96$	» $= + 10,94$
20	» $= + 8,32$	» $= + 11,57$	» $= + 12,25$
30	» $= + 9,62$	» $= + 12,49$	» $= + 13,93$
40	» $= + 11,03$	» $= + 13,65$	» $= + 15,68$
50	» $= + 12,27$	» $= + 15,01$	» $= + 17,11$
60	» $= + 12,63$	» $= + 16,18$	» $= + 18,31$
70	» $= + 13,38$	» $= + 17,16$	» $= + 19,42$
80	» $= + 14,27$	» $= + 18,40$	» $= + 20,72$
90	» $= + 15,91$	» $= + 19,99$	» $= + 22,22$
100	» $= + 17,66$	» $= + 21,48$	» $= + 23,79$

De los tartratos, el de sodio y el de sodio y potasio, aumentan débilmente su poder rotatorio por la elevación de la temperatura; el tártaro emético, por el contrario, sufre disminución.

Azúcar invertido.—Según las investigaciones de Tuchschmid, una disolución acuosa que contenga 17,21 gramos de esta sustancia en 100 centímetros cúbicos, disminuye su rotación específica por la acción del calor, con arreglo á la fórmula

$$[\alpha]_D^t = - 27,9 + 0,32 \,.\, t.$$

Por consiguiente, $[\alpha]_D$ debe anularse para $t = 87°, 2$, y después, cuando continúa la elevación de la temperatura, se transforma la ro-

tación en dextrogira. Están conformes con esta observación, la de Lippmann, que fija la temperatura correspondiente á la inactividad en 87°, 8, y la de Casamajor, que designa la de 88°.

Si se adiciona alcohol al azúcar invertido, con lo cual disminuye su poder rotatorio, sobreviene el cambio del signo de la rotación á una temperatura mucho menor que la precedente. Si se invierte una disolución de 19 gramos de azúcar de caña en 15 centímetros cúbicos de agua y 5 centímetros cúbicos de ácido acético, calentándola al bañomaría, y se diluye después con alcohol absoluto hasta completar 100 centímetros cúbicos, la disolución, que contiene 20 gramos de azúcar invertido, ofrece los siguientes ángulos de rotación:

t	20°	30°	40°	50°	60°
α_D para 2 dm.	— 1°, 9	— 0°, 9	+ 0°, 2	+ 1°, 3	+ 2°,2

La temperatura de rotación nula está muy cerca de los 38° (Landolt). El cambio de signo de la rotación se explica cuando una sustancia activa se compone de dos elementos de rotaciones contrarias, que son influídos de modo diferente por el calor. Este es el caso del azúcar invertido, compuesto de glucosa y levulosa. Dubrunfaut, y especialmente Hönig y Jesser han demostrado que el poder rotatorio de la levulosa disminuye rápidamente con el calor (0° 67 por cada grado de elevación de la temperatura), mientras que el de la glucosa varía poco. Por último, ha deducido Aignan (*) de sus investigaciones, que el líquido compuesto de esencia de trementina levogira y una disolución dextrogira de alcanfor en benzol, puede variar el signo de la rotación por el calor, y á diferentes temperaturas, según la longitud de onda de la luz empleada. Los datos contenidos en el siguiente cuadro son los ángulos de rotación medidos en dicho líquido, bajo el espesor de 2 decímetros.

TEMPERATURA	Luz roja.	Luz amarilla.	Luz verde.
+ 13°	— 2°, 62	— 0°, 72	+ 2°, 40
33 á 38	— 1,53	— 0,40	+ 4,08
50 á 51	— 0,83	+ 1,50	+ 5,10
61 á 62	— 0,35	+ 1,98	+ 5,55
65 á 72	+ 0,18	+ 2,67	+ 5,90
81 á 90	+ 0,57	+ 3,00	+ 6,72

(*) Aignan: *Comp. rend.*, 116-725 (1893).

Para concluir, es de interés averiguar si en una misma sustancia, la elevación de la temperatura y el aumento de dilución influyen en el mismo sentido sobre el poder rotatorio. Hasta ahora se han estudiado pocas sustancias con este objeto; los datos que se poseen respecto al particular se consignan á continuación.

a.—*Concordancia entre las influencias ejercidas por la elevación de la temperatura y el aumento de dilución.*

d.—Acido tártrico disuelto en agua..........	Aumento de rotación +
d.—Tartratos, ídem íd......................	Aumento de rotación +
Acido málico y malatos, ídem íd............	Disminución de rotación +, y cambio de signo.
Acido glucourónico, ídem íd................	Aumento de rotación +
Santoninato de sodio........................	Disminución de rotación —
l.—Acido fenilglicólico, ídem íd.............	Disminución de rotación —
Levulosa, ídem id............................	Disminución de rotación —
Ramnosa, ídem íd............................	Disminución de rotación +
Galactosa, ídem íd..........................	Disminución de rotación +

b.—*Discordancia entre las influencias ejercidas por la elevación de la temperatura y el aumento de dilución.*

	Elevación de la temperatura.	Aumento de dilución.
Quinina disuelta en alcohol.........	Dism. de rot. —	Aum. de rot. —
Sulfato de quinina d. en alcohol ó en agua............................	Dism. de rot. —	Aum. de rot. —
Cinconidina d. en alcohol ó agua....	Dism. de rot. —	Aum. de rot. —
Conquinina » » »	Dism. de rot. +	Aum. de rot. +
Sulfato de conquinina d. en agua....	Dism. de rot. +	Aum. de rot. +
Nicotina d. en agua ó alcohol.......	Aum. de rot. —	Dism. de rot. —
Azúcar de caña d. en agua..........	Dism. de rot. +	Aum. de rot. +
Maltosa » »	Dism. de rot. +	Aum. de rot. +
Xilosa » »	Aum. de rot. +	Dism. de rot. +
d.—Esencia de trementina d. en alcohol............................	Dism. de rot. +	Aum. de rot. +
l.—Esencia de trementina d. en bencina ó en ácido acético..............	Dism. de rot. —	Aum. de rot. +

105. *D) Causas de la variabilidad del poder rotatorio.*—Las múl-

tiples oscilaciones que muestra la rotación especifica de una sustancia disuelta obedecen, según la naturaleza de ésta, á causas esencialmente diferentes, y todos los procesos que son posibles en las disoluciones, como la disociación electrolítica, la formación ó división de grupos de moléculas, la hidrolisis, y otros, todavía poco conocidos, pueden influir en la variabilidad del poder rotatorio. La explicación de los fenómenos se dificulta, principalmente, por la circunstancia de que casi no se conoce todavía la constitución molecular de las disoluciones concentradas. Hasta ahora se han practicado sobre cada una de esas causas los siguientes estudios.

106. 1.ª *Disociación electrolítica en las disoluciones acuosas.* — En el año 1873 observó ya Landolt, con ocasión del estudio de un cierto número de tartratos neutros, que sus rotaciones moleculares son casi iguales, y, por consiguiente, que los diferentes metales ejercen una influencia proporcionalmente pequeña, que no está en relación con sus pesos atómicos. Oudemans, en disoluciones de los alcaloides de la quina en diversos ácidos diluídos, los cuales se adicionaban en proporciones moleculares crecientes, creyó poder deducir que existían diferencias en cuanto á la influencia de dichos ácidos sobre la rotación específica; pero continuando sus investigaciones en 1879, halló que la rotación específica de la quinamina permanece invariable, cualquiera que sea el ácido en que se la disuelva. El principio establecido desde entonces de que *el poder rotatorio específico del alcaloide se modifica de igual modo por los diversos ácidos, cuando las combinaciones químicas que se forman son análogas, por lo que respecta al grado de saturación del alcaloide por el ácido,* fué confirmado por Oudemans en la conquinamina, así como por Tykociner en la brucina, estricnina, morfina y codeina. Por último, demostró también Oudemans que aquel principio es verdadero aun para los ácidos activos, puesto que los ácidos podocárpico y quínico, después de saturados con diversas bases, ó en forma de disoluciones diluidas de sus sales, conservan invariables sus rotaciones específicas.

El siguiente cuadro contiene los resultados de algunas de esas experiencias, designándose en él las rotaciones específicas que se refieren á cantidades equimoleculares por $[M]$ para las sales, y por $[\alpha]$ para los grupos activos.

TARTRATOS (Landolt)			QUINATOS (Oudemans)				QUINAMINA (Oudemans)	ESTRICNINA (Tykociner)
							1 molécula de ácido y 1 molécula de la base.	
En 100 centímetros cúbicos, 7,69 gr. de ácido tártrico.		$[M]_D^{20^\circ}$ de la sal.	En 100 centímetros cúbicos, 2,6 gr. de ácido quínico.		$[\alpha]_D$ del ácido.	Acidos.	En 100 cent's cúbicos, 1,56 grs. de la base. — $[\alpha]_D^{16^\circ}$ de la base.	En 100 cents. cúbicos, 0,81 grs. de la base. — $[\alpha]_D^{20^\circ}$ de la base.
Li^2	$C^4H^4O^6$	$+58^\circ,1$	$K.$	$C^7H^{11}O^6$	$-48^\circ,8$	HCl	$+114^\circ,4$	$-34^\circ,10$
$(HN^4)^2$	íd.	$+63,0$	$Na.$	íd.	$-48,9$	HNO^3	$+116,5$	$-34,10$
Na^2	íd.	$+59,9$	$NH^4.$	íd.	$-47,9$	$HClO^3$	$+116,1$	
K^2	íd.	$+64,4$	$Ba.$	$(C^7H^{11}O^6)^2$	$-46,6$	H^2SO^4	$+116,4$	$-35,30$
$NaNH^4$	íd.	$+61,7$	$Sr.$	íd.	$-48,7$	H^3PO^4	$+117,3$	$-34,40$
KNH^4	íd.	$+63,8$	$Ca.$	íd.	$-48,7$	H^3AsO^4		$-33,90$
KNa	íd.	$+62,3$	$Mg.$	íd.	$-47,8$	CH^2O^2	$+114,7$	$-34,00$
$KAsO$	íd.	$+58,8$	$Zn.$	íd.	$-51,0$	$C^2H^4O^2$	$+116,2$	$-34,00$
KC^2H^5	íd.	$+64,6$				$C^2H^2O^4$	$+118,1$	$-33,10$
$Ba\frac{1}{2}C^2H^5$	íd.	$+63,0$				$C^6H^8O^7$		$-33,90$
Mg	íd.	$+61,7$						

De las investigaciones sobre la influencia de la concentración en la rotación de los malatos y canforatos se deduce, por último, que las rotaciones moleculares de estos cuerpos, que en disoluciones concentradas son muy diferentes, se vuelven tanto más concordantes cuanto más aumenta la dilución. Resultan las siguientes rotaciones moleculares $[M]_D^{20^\circ}$, para un cierto número de malatos alcalinos, cuando la cantidad de agua varía de 40 á 90 por 100, empleando una fórmula de interpolación de Schneider.

Ácido málico ($C^4 H^6 O^5$).	Peso molecular.	Cantidad de agua en 100 partes de la disolución.					
		40	50	60	70	80	90
Acido málico	134	+3°,10	+1°,89	+0°,68	−0°,59	−1°,71	−2°,91
Malatos ácidos.							
Li $C^4 H^5 O^5$....	140	−3,82	−5,44	−8,60	−10,16	−11,28	−11,77
(NH^4) »	151	−7,72	−8,15	−8,58	− 9,01	− 9,45	− 9,89
Na »	156	+0,08	−2,65	−5,04	− 7,05	− 8,72	−10,02
K »	172	−4,92	−5,87	−6,83	− 7,77	− 8,74	− 9,68
Malatos neutros.							
Li^2 $C^4 H^4 O^5$....	146	+5,90	−0,26	−5,62	−10,09	−13,77	−16,54
$(NH^4)^2$ »	168	−7,29	−8,13	−9,17	−10,35	−11,74	−13,27
Na^2 »	178	+5,73	+1,16	−3,17	− 7,16	−10,93	−14,31
K^2 »	210	−5,15	−7,43	−9,47	−11,32	−12,87	−14,26

Como se ve por el cuadro anterior, las rotaciones de estas sales son muy diferentes en las disoluciones concentradas, y aun de diferente signo; pero se van haciendo más iguales conforme aumenta la cantidad de agua de la disolución. La rotación molecular del ácido málico libre tiene un valor muy diferente del que corresponde á los malatos.

En 1893 dió Hädrich una explicación de los anteriores fenómenos, fundada en la teoría de Arrhenius sobre la disociación electrolítica. Advirtió que la igualdad de rotación específica que presentan las diferentes sales de un mismo ácido activo ó de una misma base, también activa, en disoluciones equimoleculares, es explicable cuando se admite que aquellos cuerpos, á semejanza de los electrólitos, se han disociado en iones, cuando la dilución es suficiente, puesto que entonces debe originarse el mismo número de iones acti-

vos del ácido ó de la base. Fundado en esta explicación, amplió el principio de Oudemans en la siguiente forma:

El poder rotatorio, no sólo de las sales, sino especialmente de los electrólitos, es independiente del ion inactivo en disoluciones casi completamente disociadas.

Hädrich proporcionó la confirmación de esta ley, demostrando experimentalmente que, cuando se neutraliza un alcaloide con diversos ácidos, se producen los siguientes fenómenos: 1.°, la rotación molecular de una sal permanece constante, á partir de una dilución determinada; 2.°, los valores constantes de dicha rotación, obtenidos para las diversas sales, concuerdan entre sí, como ya se ha probado por las investigaciones cuyos resultados se han consignado anteriormente.

En los siguientes cuadros que contienen los resultados de algunos estudios encaminados al esclarecimiento de la cuestión, se consignan las rotaciones moleculares [*M*] de las sales, siendo las cifras de la columna V los volúmenes de agua, en litros, empleados para la disolución de una molécula-gramo de la sal.

V	CONQUININA			MORFINA		
	Clorhidrato.	Nitrato.	Sulfato.	Clorhidrato.	Nitrato.	Sulfato.
10				— 359°	— 361°	— 357°
20	+ 703°	+ 703°	+ 702°	— 364	— 364	— 364
30	+ 712	+ 710	+ 710	— 365	— 365	— 365
40	+ 717	+ 717	+ 717	— 371	— 368	— 368
60	+ 719	+ 723	+ 719	— 370	— 370	— 365
80	+ 726	+ 726	+ 726	— 374	— 369	— 374
120	+ 726	+ 726	+ 726			
160	+ 726	+ 726	+ 726			

Las sales de conquinina y de morfina muestran al principio aumento de rotación, á medida que se eleva el grado de dilución, y sólo se produce la constancia de la misma cuando el volumen de agua se ha elevado hasta 80 litros en las primeras sales. El ion del alcaloide posee, por consiguiente, en ambos casos, poder rotatorio más intenso que el de la molécula de la sal no disociada. En la brucina se ofrece el fenómeno contrario, y por lo que se refiere á las sales de estricnina, parece que su disociación se efectúa ya completamente cuando el volumen de agua es de 20 litros. La igualdad de rotación molecular en disoluciones acuosas diluídas se ha descubier-

to también en otras muchas sales, con bases ó ácidos activos; pero no pocas veces se ofrecen diferencias considerables, cuya causa reside, ó en una insuficiente dilución de la disolución, ó en el grado diferente de disociación de las diversas sales. Hay que considerar, además, que en las disoluciones diluídas, como los ángulos de rotación son muy pequeños, los errores de observación influyen de un modo considerable sobre el resultado final.

Los estudios han versado sobre los siguientes cuerpos:

Malatos alcalinos (Schneider).

Tartratos de diversos metales (Sonnenthal, Přibram).

Tartratos de aminas sustituídas (Kannonikoff).

Metiltartratos y etiltartratos alcalinos (Fayollát).

Sales del ácido glicérico activo (Frankland y Appleyard).

Sales del ácido quínico (Cerkez).

Sales alcalinas del ácido valérico activo, y combinaciones de este ácido con bases inactivas inorgánicas, en disoluciones alcohólicas (Guye y Rossi).

Amilsulfatos y sales de la diisoamilamina activa (Carrara y Gennari).

Clorhidrato y bromhidrato de coniina (Zecchini).

Sales de nicotina (Schwebel, Carrara).

Sales de cinconidina (Schuster).

Sales de d — y l — mentilamina (Binz).

De observaciones de esta clase citaremos, además, á continuación las de Walden, referentes al ácido α — bromocanfosulfúrico dextrogiro y á sus sales, puesto que en ellas se indica el grado de disociación por medio de los datos sobre la conductibilidad eléctrica. En las disoluciones, c indica, cómo ordinariamente, el número de gramos de sustancia activa contenido en 100 centímetros cúbicos de la disolución, α es el ángulo de rotación bajo el espesor de 4 decímetros, á la temperatura de 20°, 5.

	c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Disociación.
Acido α—bromocanfosulfúrico libre.	14,952	+55°,20	+92°,3	+287°	68,5 por 100
	1,0366	+ 3°,64	+87°,7	+273°	92,7 »
$C^{10} H^{14} BrO . SO^3 H$	0,5183	+1°,795	+86°,6	+269°	94,4 »
$M = 311$	0,2592	+0°,901	+86°,9	+270°	95,5 »
Sal de potasio.	1,1633	+3°,644	+78°,3	+273°	83,6 »
$C^{10} H^{14} BrO . SO^3 K$	0,5817	+1°,793	+77°,1	+269°	87,2 »
$M = 349$	0,2908	+0°,898	+77°,2	+269°	90,3 »

	c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Disociación.	
Sal de talio. $C^{10} H^{14} BrO . SO^3 Tl$ $M = 514$	1,7134	+3°,633	+53°,1	+273°	83,9	»
	0,8567	+1°,817	+52°,9	+272°	87,3	»
	0,4283	+0°,903	+52°,7	+271°	90,5	»
Sal de zinc. $\frac{1}{2}[(C^{10} H^{14} BrO . SO^3)^2 . Zn]$ $M = 342,5$	1,1417	+3°,620	+79°,3	+272°	71,5	»
	0,5709	+1°,795	+78°,6	+269°	77,2	»
	0,2854	+0°,900	+78°,8	+270°	81,8	»
Sal de bario. $\frac{1}{2}[(C^{10} H^{14} BrO . SO^3)^2 . Ba]$	1,2617	+3°,630	+71°,9	+272°	69,8	»
	0,6309	+1°,807	+71°,6	+271°	74,8	»
	0,3154	+0°,895	+70°,9	+269°	79,4	»

En las anteriores disoluciones diluídas, la rotación molecular de todos los cuerpos se aproxima al valor constante 269° á 270°, y también en las sales de los metales bivalentes, aunque éstas se disocian en menor grado que las alcalinas, y especialmente el ácido libre. A mayor grado de disociación corresponde sólo una débil disminución de la rotación molecular.

Los ácidos libres, cuando son buenos electrólitos, deben ofrecer la misma rotación molecular en disoluciones suficientemente diluídas que las sales neutras, puesto que la concentración de los iones activos es en ellos finalmente la misma. Esto sucede en el ácido bromo canfosulfúrico antes citado. Por el contrario, cuando el ácido es un electrólito débil, y además bibásico, como el tártrico ó málico, la rotación molecular será muy diferente de la de la sal neutra, á causa de la presencia de varios iones activos (por ejemplo, $C^4 H^5 O^5$ y $C^4 H^4 O^5$, de $C^4 H^6 O^5$), así como por la menor disociación. Tampoco concuerdan, bajo este punto de vista, las sales ácidas y las neutras, porque en aquéllas se producen otros procesos de disociación. Las diferencias pueden verse en el siguiente cuadro, que contiene los resultados de las observaciones de Schneider sobre el ácido málico y algunos malatos, en disoluciones á 5 por 100, y las de Landolt sobre el ácido tártrico y algunos tartratos.

	Acido málico.	$[M]_D$	Acido tártrico.	$[M]_D$
Acido libre.............	$C^4 H^6 O^5$	— 3°, 2	$C^4 H^6 O^6$	+21°, 1
Sales ácidas...........	$Li . C^4 H^5 O^5$.	—11°, 9	$Li . C^4 H^5 O^6$	+42°, 8
	Na . »	—10°, 5	Na . »	+41°, 2
	K . »	—10°, 2	K . »	+42°, 5
	NH^4. »	—10°, 1	NH^4 . »	+42°. 8

	Acido málico.	$[M]_D$	Acido tártrico.	$[M]_D$
Sales neutras...........	$Li^2. C^4 H^4 O^5$	$-17°,7$	$Li^2. C^4 H^4 O^6$	$+58°,1$
	$Na^2.$ »	$-16°,0$	$Na^2.$ »	$+59°,9$
	$K^2.$ »	$-14°,8$	$K^2.$ »	$+64°,4$
	$(NH^4)^2.$ »	$-14°,1$	$(NH^4)^2$ »	$+63°,0$

Las sales ácidas ocupan, respecto á rotación molecular, un lugar intermedio entre los ácidos libres y las sales neutras. En aquéllas, como por ejemplo, en los hidromalatos, debe separarse al principio, principalmente el ion $C^4 H^5 O^5$, el cual, aumentando la dilución, se transforma en el $C^4 H^4 O^5$. En este último caso, debería ser en ellas igual la rotación molecular á la de las sales neutras, pero no se puede dilucidar este punto por falta de observaciones.

En las sales de bases y ácidos muy débiles puede efectuarse, además de la disociación electrolítica, la hidrolítica, con lo cual, el número de los diversos grupos activos de átomos que se encuentran en el líquido, aumenta. Tales procesos complicados parecen verificarse en los diclorhidratos de los alcaloides de la quina, puesto que éstos no muestran un valor final constante de la rotación molecular, con la dilución creciente de sus disoluciones, como los monoclorhidratos. Hädrich obtuvo los siguientes valores de $[M]_D$, cuando una molécula-gramo de la sustancia está disuelta en V litros de agua.

V	CINCONIDINA		CONQUININA	
—	Diclorhidrato.	Monoclorhidrato.	Diclorhidrato.	Monoclorhidrato.
litros.	$[M]_D$	$[M]_D$	$[M]_D$	$[M]_D$
10	— 525°	— 356°	+ 1.011°	
20	— 521	— 381	+ 1.028	+ 703°
40	— 516	— 400	+ 1.043	+ 717
80	— 504	— 402	+ 1.049	+ 726
160	— 465		+ 1.123	+ 726
320			+ 1.225	

Las grandes diferencias que se observan entre los mono y diclorhidratos se deben, sin duda, no solamente á la diversa clase de disociación electrolítica, sino también, especialmente en la conquinina, á otros procesos de división.

Se disminuye el grado de disociación de un cuerpo activo cuando se adiciona á su disolución otra sustancia que es también electrólito,

produciéndose de este modo una alteración del poder rotatorio. Tal acción deben ejercer los ácidos, y efectivamente, se ha comprobado que, por ejemplo, la rotación específica del ácido tártrico sufre una disminución cuando se adiciona á su disolución acuosa ácido clorhídrico, nítrico, sulfúrico ó acético. De igual manera que los ácidos, obran los álcalis: de las observaciones de Thomsen se infiere que la rotación especifica del tartrato neutro de sodio sufre disminución continua por la adición de cantidades crecientes de hidróxido de sodio, mientras que se observa aumento diluyendo la disolución con agua.

Igualmente obedecen las alteraciones que experimenta el poder rotatorio de muchos cuerpos por la adición de sales, muy principalmente, al retroceso que con ello sufre la disociación electrolítica.

Si, por último, se disuelven electrólitos activos en líquidos que posean menor fuerza de disociación que el agua, la rotación específica adquirirá otro valor que el obtenido en la disolución acuosa, que será mayor ó menor que éste según que el ion activo haga girar menos ó más el plano de polarización que la molécula no disociada. Naturalmente, debe observarse el mismo fenómeno cuando se adiciona á la disolución acuosa de la sustancia activa un líquido de menor fuerza de disociación que el agua, como el alcohol, acetona, etcétera. De las muchas investigaciones practicadas con ese objeto, se consignan á continuación las de Walden, en las cuales se ha determinado el grado de disociación de las disoluciones por su conductibilidad eléctrica.

Sustancias activas.	Disolventes.	c	$[M]_D^{20^\circ,5}$	Grado de disociación.
Acido α — bromocanfosulfúrico..	Agua................	1,0366	+ 273°	92,7 por 100
	7 partes de agua.. + 93 íd. de acetona...	1,0366	+ 313°	5,9 »
	Agua................	0,5183	+ 269°	94,4 »
	3,5 partes de agua.. + 96,5 íd. de acetona.	0,5183	+ 326°	4,1 »
α — bromocanfosulfato de bario.	Agua................	1,2617	+ 272°	69,8 »
	7 partes de agua.. + 93 íd. de acetona..	1,2617	+ 328°	8,1 »
	Agua................	0,6309	+ 271°	74,8 »
	3,5 partes de agua.. + 96,5 íd. de acetona.	0,6309	+ 301°	5,0 »

Oudemans comprobó que las sales de los alcaloides de la quina, en disoluciones alcohólicas tienen un poder rotatorio unas veces más intenso y otras más débil, que en las acuosas. En general, las diferencias de rotación específica que ofrecen muchos cuerpos, empleando diversos disolventes, consisten muchas veces en el desigual grado de disociación electrolitica, siempre en el supuesto de que se trate de disoluciones diluídas. Walden ha practicado estudios sobre la disociación de las sales dotadas de anion y cation activos, demostrando, como era de esperar, que la rotación que producen en disoluciones diluídas es igual á la suma de las rotaciones de los iones.

Para el α — bromocanfosulfato de morfina,

$C^{10} H^{14} Br O . S O^3 H . C^{17} H^{19} N O^3$, disuelto en agua, resultó:

$c = 1{,}9867$ .... $[M]_D = -100°$

$c = 0{,}9933$ .... » $= -101°$

El ion de la morfina, según las investigaciones de Hädrich, tiene una rotación molecular, $[M]_D = -365°$ á $-374°$ (como promedio, $-371°$), y para el ion del ácido α — bromocanfosulfúrico se ha consignado anteriormente el valor $[M]_D = +269°$ á $+273$ (como promedio, $+271°$). Por consiguiente, la rotación molecular de la sal disociada será:

$$[M]_D = -371° + 271 = -100°,$$

cuyo valor coincide con el expresado antes.

Igual comprobación del principio de Wälden proporciona el α — bromocanfosulfato de conquinina, en el cual, los dos iones son dextrogiros.

Los tartratos de borilo, arsenilo y antimonilo, que como es sabido, se obtienen sometiendo á la ebullición los tartratos ácidos de los álcalis con ácido bórico, arsenioso ó antimonioso, respectivamente, muestran en su poder rotatorio notables diferencias con respecto á los tartratos neutros comunes. En éstos aumenta el poder rotatorio cuando se hace mayor la dilución y alcanza un valor final que es el correspondiente al ion $C^4 H^4 O^6$, separado por una disociación completa. Para el tartrato de sodio dextrogiro se calculan las rotaciones moleculares por medio de la fórmula de Thomsen

$$[M]_D^{20°} = 60{,}56 - 0{,}04647 . p - 0{,}002216 . p^2,$$

en disoluciones que contienen una molécula-gramo de tartrato en V litros de agua, ó p gramos en 100 de la disolución. Se obtienen así los siguientes valores:

$V =$	1 litro	2 litros	4 litros	8 litros	16 litros	32 litr.
$p =$	0,1625	0,0884	0,0462	0,0238	0,0120	0,0060
$[M]_D =$	$+ 59°,22$	$+ 59°,98$	$+ 60°,30$	$+ 60°,45$	$+ 60°,50$	$+ 60°,53$.

Se observa un pequeño aumento de la rotación molecular, á medida que va siendo mayor la dilución.

El mismo valor final se obtiene también, como se ha advertido antes, en los otros tartratos neutros alcalinos.

Por el contrario, encontró Hädrich para algunos tartratos de borilo y álcalis, empleando las mismas disoluciones (una molécula-gramo de sustancia activa disuelta en V litros de agua), las siguientes rotaciones moleculares:

V — litros.	$K(BO. C^4 H^4 O^6$ — $[M]_D$	$Na (BO) C^4 H^4 O^6$ — $[M]_D$	$NH^4 (BO) C^4 H^4 O^6$ — $[M]_D$
1	+ 143°	+ 152°	+ 148°
2	+ 134	+ 138	+ 136
4	+ 121	+ 122	+ 121
8	+ 106	+ 107	+ 107
16	+ 88	+ 89	+ 89
32	+ 74	+ 74	+ 74

Se nota, en primer lugar, que la rotación molecular es considerablemente mayor que en los tartratos simples, y esto se explica por la circunstancia de que el ion activo que se disocia no es $C^4 H^4 O^6$, sino $B O . C^4 H^4 O^6$. En segundo lugar, disminuye la rotación notablemente cuando aumenta la dilución, y no se hace constante todavía cuando $V = 16$ litros.

Esto debería atribuirse, como se infiere de las investigaciones de Magnanini sobre la conductibilidad eléctrica de las disoluciones de ácido boro-tártrico, á que se efectúa también hidrolisis, la cual produce una división del grupo de átomos $B O . C^4 H^4 O^6$, separándose, por último, el ion $C^4 H^4 O^6$ cuya rotación molecular es $[M]_D = 60°, 5$.

Lo mismo sucede con los tartratos de arsenilo y álcalis, para los cuales encontró Hädrich las siguientes rotaciones moleculares:

V — litros.	$Na\,(AsO)\,C^4\,H^4\,O^6$ — $[M]_D$	$NH^4\,(AsO)\,C^4\,H^4\,O^6$ — $[M]_D$
2	+ 224°	+ 230°
4	+ 185	+ 186
8	+ 131	+ 132
16	+ 79	+ 80
32	+ 63	+ 63

En estas sales se llega, en las disoluciones más diluídas, á la rotación molecular del ion del ácido tártrico, que es 58° á 63°.

El tartrato de potasio y antimonilo (tártaro emético) ofrece otros fenómenos: posee una rotación muy intensa, y ésta disminuye muy poco por el aumento de dilución. Hädrich da, acerca de esta sal ($K\,(SbO)\,C^4\,H^4\,O^6$), los siguientes datos:

$V =$	4 litros	8 litros	16 litros	32 litros	64 litros
α_D para $l = 2{,}35\ dm$	+ 13°,70	+ 6°,85	+ 3°,42	+ 1°,70	+ 0°,85
$[M]_D$	+ 548°	+ 548°	+ 546°	+ 544°	+ 544°
Conductibilidad molecular, μ (*)		70,58	79,45	87,63	94,20

También debe efectuarse aquí hidrolisis, como ha demostrado Hädrich, por el modo de cambiar la conductibilidad, pero en grado débil. No se ha explicado todavía de un modo satisfactorio la pequeña variabilidad de la rotación molecular.

107. 2.ª *Formación ó división de grupos moleculares de composición simple.*—Como es sabido, las determinaciones del peso molecular por los métodos ebulloscópico y crioscópico han dado á conocer, que muchos cuerpos, lo mismo sólidos que líquidos, disueltos en determinados líquidos, se separan en moléculas simples, y en otros líquidos, en moléculas dobles (por ejemplo: el ácido acético disuelto en éter es $C^2\,H^4\,O^2$, y en benzol, $(C^2\,H^4\,O^2)^2$). Se ha tratado de averiguar, por consiguiente, si la influencia que los diferentes disolventes y concentraciones ejercen sobre el valor de la rotación específica de muchas sustancias está en relación con un cambio del peso mo-

(*) Si se mide la conductibilidad de una disolución por medio de dos electrodos paralelos, distantes 1 cm., y cuyas superficies se calculen de modo que el volumen de líquido comprendido entre ellos contenga exactamente una molécula-gramo de la sustancia disuelta, el número que se obtenga se llama *conductibilidad molecular*.

lecular. Sobre esta cuestión versan las siguientes observaciones. Freundler (*) ha disuelto en diversos líquidos ($c = 5$ á 6) un cierto número de tartratos tetrasustituídos, cuya rotación en estado de pureza era conocida, y ha determinado en las disoluciones la rotación específica y el peso molecular de la sustancia activa. Tratándose de las sustancias indicadas se considera autorizado para establecer los siguientes principios.

1.° En disolventes que no hacen cambiar, ó alteran muy débilmente, la primitiva rotación del tartrato, presenta éste el peso molecular normal, como lo demuestran los siguientes ejemplos:

Disolvente.	Sustancia activa.	Peso molecular.		Rotación específica $[\alpha]_D$	
		Según la fórmula.	Medido.	En la disolución.	Sin disolvente.
Bromuro de etileno.	Dipropioniltartrato de propilo	346	342	+ 5°,4	+ 5°,5
	Dibutiriltartrato de propilo	374	363	+ 5,5	+ 5,2
	Divaleriltartrato de propilo	402	389	+ 3,6	+ 3,6
	Dicaproiltartrato de propilo	430	424	+ 2,4	+ 2,2
	Divaleriltartrato de metilo	346	348	−15,6	−15,9
Bencina	Oxido de isobutilamilo	144	141	+ 1,4	+ 1,3

2.° En disolventes que producen una fuerte alteración de la primitiva rotación específica del tartrato, la determinación crioscópica del peso molecular produce valores anómalos, como en los siguientes ejemplos:

Disolvente.	Sustancia activa.	Peso molecular.		Rotación específica $[\alpha]_D$	
		Según la fórmula.	Medido.	En la disolución $c = 5$ á 6	Sin disolvente.
Bencina	Diacetiltartrato de propilo	318	277	+ 1°,2	+13°,4
»	Dipropioniltartrato de propilo	346	295	— 3,4	+ 5,6

(*) Freundler: *Ann. chim. phys.*—(7)—4,256 (1895).

Disolvente.	Sustancia activa.	Peso molecular. Según la fórmula.	Peso molecular. Medido.	Rotación especifica $[\alpha]_D$ En la disolución c=5 á 6.	Rotación especifica $[\alpha]_D$ Sin disolvente.
Bencina	Dibutiriltartrato de propilo	374	304	— 1,4	+ 5,2
»	Divaleriltartrato de propilo	402	324	— 2,2	+ 3,3
»	Dicaproiltaitrato de propilo	430	345	— 4,3	+ 2,2
Nitrobencina	Diacetiltartrato de isobutilo	346	318	+12,0	+17,0
»	Dicaproiltartrato de etilo	402	376	— 5 1	— 3,1
Acido acético	Dipropioniltartrato de isobutilo	374	287	+20,2	+10,2
Bromuro de etileno.	Difenilacetiltartrato de etilo	442	394	+19,2	+15,2
»	Idem de propilo	470	406	+23,3	+20,9
Bencina	Idem de íd	470	413	+15,7	+20,9
Nitrobencina	Idem de íd	470	378	+14,6	+20,9
Acido acético	Idem de íd	470	377	+27,2	+20,9

En todos los casos anteriores la rotación específica de la sustancia disuelta es muy diferente de la que le corresponde en estado de pureza: unas veces mayor, otras menor, y en algunas, de signo contrario. Los pesos moleculares hallados son todos más pequeños que los normales, lo que quizás sea debido á la disociación de la sustancia. Pero encontró también Freundler cuerpos cuyo peso molecular era, en disolución, notablemente mayor que el deducido de sus fórmulas químicas, y que ofrecen una intensa variación del poder rotatorio. La causa de estos fenómenos puede ser la polimerización ó formación de grupos de moléculas. Dichos cuerpos son los siguientes, derivados del *d*— ácido tártrico.

Disolventes.	Substancias activas.	Peso molecular. Según la fórmula.	Peso molecular. Medido.	Rotación especifica. $[\alpha]_D$ En disolución.	Rotación especifica. $[\alpha]_D$ Sin disolvente
Bencina	Tartrato de metilo.	178	411	— 8°,8	+ 2°, 14
Idem	Idem de propilo	234	306	+ 20,1	+ 12,44
Bromuro de etilo..	Idem de íd	234	326	— 0,6	+ 12,44

La rotación y el peso molecular de la nicotina en diversas disoluciones han sido objeto de los trabajos de Hein (*), empleando concentraciones con las cuales el método ebulloscópico diera resultados fidedignos. Se deduce de ellos que, disminuyendo el tanto por ciento, p, de nicotina, la rotación específica decrece; sin embargo, con algunos disolventes, como éter, acetona y benzol, sólo en grado pequeñísimo, y más considerablemente cuando se disuelve en los alcoholes etílico y propílico. Los pesos moleculares disminuyen también, pero todos los valores se aproximan mucho al normal. Los resultados obtenidos por Hein son los siguientes:

Nicotina pura $[\alpha]_D^{20^\circ} = -161^\circ$		Peso molecular = 162	
Disolvente.	Decrecimiento del tanto por ciento de nicotina.	Decrecimiento correspondiente de la rotación específica. $[\alpha]_D$	Peso molecular medido.
Alcohol etílico....	De 11,4 á 1,7	De — 141°,1 á — 139°,0	167 á 164
Idem propílico....	» 13,4 á 2,0	» — 147,2 á — 144,6	156 á 152
Éter.............	» 19,9 á 4,6	» — 162,3 á — 161,8	192 á 177
Acetona..........	» 12,0 á 2,3	» — 163 3 á — 162,6	188 á 172
Bencina..........	» 14,4 á 3,5	» — 163,8 á — 163,4	175 á 172

Las disoluciones de nicotina en agua poseen propiedades diferentes. Como se dijo anteriormente (101), su rotación específica desciende igualmente desde — 77°, 59 hasta — 76°, 84 cuando el tanto por ciento, p, de nicotina baja de 15,59 á 8,307, pero aumenta después hasta —77°,66 cuando $p = 1,061$. El peso molecular determinado por el método crioscópico, tiene un fuerte y constante descenso desde $p = 13,74$ á 0,346, según se ha consignado también en el párrafo 101. Cuando $p = 13,74$, dicho peso molecular alcanza el valor de 275, que desciende continuamente hasta el normal de 162 para un valor de p menor que 0,35 por 100. En este caso, la fuerte alteración del peso molecular no ejerce casi ninguna influencia sobre el poder rotatorio de la nicotina.

La rotación específica y el peso melecular de las siguientes sustancias han sido determinados por Frankland y Pickard.

(*) Hein: *Über das specif. Drehungsvermögen und das Moleculargewicht des Nicotins in Lösungen.—Inaug. Diss.*—Berlín, 1896.

Disolvente.	Disminución del tanto por ciento de substancia activa.	Alteración correspondiente de la rotación específica. — $[\alpha]_D$	Pesos moleculares obtenidos crioscópicamente.
d — Dibenzoilglicerato de metilo.......		$[\alpha]_D^{15^o} = +26^o,9$	$M = 328$
Bencina.......	34,1 á 3,0	Aum. desde +40°,7 á +45°,7	Entre 299 y 322
Nitrobencina.......	28,1 á 2,4	Dism. » +22,0 á +19,8	» 305 y 341
Bromuro de etileno.	22,3 á 3,3	Dism. » +21,7 á +19,2	» 322 y 359
Acido acético.......	18,6 á 1,7	Aum. » +32,4 á +34,3	» 305 y 341
l — Diacetilglicerato de etilo		$[\alpha]_D^{15^o} = -16^o,31$	$M = 218$
Bencina............	29,8 á 5,3	Aum. » —14,8 á —17,2	Dism. de 226 á 209
Acido acético.......	25,0 á 3,4	Aum. » —19,4 á —28,7	» 194 á 136

En el primer cuerpo, el aumento ó disminución que experimenta la rotación específica cuando baja la concentración de la disolución no tienen relación determinada con la variación del peso molecular; para este último se obtienen valores que cambian irregularmente; pero siendo todos próximos al normal, que se deduce de la fórmula quimica de la sustancia.

El diacetilglicerato de etilo disuelto en bencina ofrece aumento de la rotación y disminución del peso molecular, que siempre se mantiene próximo al normal. Disuelto en ácido acético crece igualmente la rotación específica y disminuye el peso molecular, resultando para él valores bastante por debajo del normal, lo que induce á creer que se verifica una disociación.

En el *l* — fenilglicolato de etilo encontró Walden los siguientes valores para su rotación y peso molecular, determinado este último por el método ebulloscópico.

l — fenilglicolato de etilo puro (fundido); $\alpha_D = -123^o$; $M = 180$.

Disolvente.	*c*	$[\alpha]_D$	Peso molecular hallado.
Acetona..............	5,81	— 90°,6	175,4 (4,21 de sustancia por 100)
»	1,16	— 87,1	
Sulfuro de carbono	5,00	— 180,0	189,6 (3,64 de sustancia por 100)
»	2,50	— 180,0	

La primitiva rotación específica de la sustancia pura experimenta

por la acción de la acetona una disminución importante, y aumento, por la del sulfuro de carbono; á pesar de eso, el peso molecular en ambas disoluciones es casi igual al normal.

Por último, la rotación del α — mononitro alcanfor disuelto en sulfuro de carbono desciende considerablemente cuando aumenta la concentración; pero varía poco aquélla en una disolución alcohólica. En ambas, el peso molecular es igual al normal.

Como resumen de las anteriores investigaciones podemos establecer que:

1.° Cambia el poder rotatorio, conservándose inalterable el peso molecular, en las siguientes sustancias: fenilglicolato de etilo, α — mononitroalcanfor y nicotina mezclada con los alcoholes etílico y propílico.

2.° Cambia el peso molecular, permaneciendo constante la rotación específica, en la nicotina mezclada con agua.

3.° En otras sustancias existe alteración simultánea de la rotación y del peso molecular. Cuando este último es considerablemente mayor en las disoluciones que el normal, la causa de la modificación experimentada por la rotación específica reside probablemente en una polimerización de las moléculas (tartratos de metilo y de propilo). Si el peso molecular es más pequeño que el normal, el cambio de rotación debe estar determinado por la disociación (diacetilglicerato de etilo, disuelto en ácido acético).

No se puede afirmar con seguridad que las alteraciones de la rotación específica, en los tartratos tetrasustituidos estudiados por Freundler, disueltos en diversos líquidos, estén en relación con la disminución del peso molecular que en ellos se observa.

108. 3.ª *Existencia de moléculas cristalinas en la disolución.*— Mientras que no es explicable cómo puede variar el primitivo poder rotatorio de una sustancia por la formación de grupos de dos ó de pocas moléculas, se comprende perfectamente que ha de ejercer influencia sobre aquél la asociación de un gran número de moléculas químicas, constituyendo un elemento ó partícula cristalina, que puede poseer estructura asimétrica.

Anteriormente se ha establecido que los cuerpos que son activos en estado cristalino y en disolución, poseen, en la primera forma, un poder rotario que es la suma del que corresponde á la molécula química aislada y del que es propio de la molécula cristalina. Admitiendo que, por lo menos en las disoluciones concentradas de sustancias sólidas activas, existan tales grupos complicados de moléculas químicas, y que éstos se vayan dividiendo en moléculas aisladas á me-

dida que aumenta la dilución de las disoluciones, se puedan explicar las variaciones de la rotación especifica.

La posibilidad de la existencia en las disoluciones de tales moléculas cristalinas, la han admitido Groth, Fock, Bell, Wyrouboff y otros; pero falta completamente, hasta ahora, la demostración experimental. A esa circunstancia deben, no obstante, referirse los siguientes fenómenos que se han observado en las disoluciones acuosas de los ácidos málico y tártrico.

El primero posee en disoluciones acuosas diluídas rotación levogira, que disminuye conforme aumenta la concentración, y pasando por una determinada á la cual corresponde la inactividad óptica, se hace después dextrogira, creciendo constantemente su valor (102). El mismo efecto se consigue con la disminución de la temperatura.

En el *d*—ácido tártrico, por el contrario, la rotación dextrogira se convierte gradualmente en levogira, cuando aumenta la concentración (92). Para cada uno de los colores del espectro, la rotación nula corresponde á diferentes grados de concentración.

Las considerables variaciones de la rotación, en los anteriores casos, no pueden explicarse, según Nassini y Gennari, por ninguna de las siguientes causas:

1.ª por disociación electrolítica, puesto que ésta no se manifiesta en los ácidos tártrico y málico, según las experiencias de Ostwald sobre conductibilidad eléctrica, sino en las disoluciones muy diluídas, en las cuales no es posible efectuar ninguna medida exacta del ángulo de rotación;

2.ª por polimerización sencilla, puesto que las determinaciones crioscópicas efectuadas en disoluciones de ácido málico, de concentraciones 9 y 24,5, acusan un peso molecular normal;

3.ª por la formación de hidratos de composición variable. Tales hidratos no son posibles, por las razones que se expondrán más adelante.

Esos fenómenos se explicarían, sin embargo, admitiendo que las moléculas aisladas levogiras del ácido málico se van asociando en grupos activos dextrogiros, á medida que aumenta la concentración, y las dextrogiras del ácido tártrico, en grupos levogiros. Por consiguiente, en estado de pureza, ó privados de agua, debería ser el *l*—ácido málico, dextrogiro, y el *d*—ácido tártrico, levogiro. No se ha demostrado todavía que suceda eso en el ácido málico, pero sí en el tártrico (92).

La hipótesis de que en las disoluciones de los ácidos málico y tártrico existen simultáneamente moléculas sueltas y grupos molecula-

res de rotación contraria á la de aquéllas, explicaría los siguientes fenómenos: 1.°, la dispersión rotatoria anómala de ambas sustancias (92); 2.°, la variación de la rotación, producida en el mismo sentido por el aumento de la dilución y por la elevación de la temperatura, puesto que ambas causas favorecen la división de los grupos moleculares; 3.°, el fenómeno de que las disoluciones del *d*—ácido tártrico en mezclas de alcohol y benzol ú otros carburos de hidrógeno poseen rotación levogira, puesto que es sabido que estos disolventes favorecen la formación de asociaciones moleculares.

No es posible una demostración directa de la existencia de estos grupos moleculares por medio de investigaciones crioscópicas, pues éstas no pueden practicarse sino en disoluciones bastante diluídas en las cuales no existen aquellos grupos. El ácido tártrico, en disoluciones diluídas posee el peso molecular normal. Las variaciones de la rotación específica que experimenta el ácido tártrico en esas disoluciones, hay que referirlas á la disociación electrolítica que se produce.

Advertiremos, por último, que otros fenómenos, además de los ya citados, conducen también á la hipótesis de la existencia de grupos moleculares complicados en las disoluciones concentradas, los cuales se dividen al aumentar la dilución. Por aquella hipótesis se explican también, según Hittorf, las anomalías que presenta la electrólisis de las sales de cadmio (*).

109. 4.ª *Combinaciones de los cuerpos activos con el disolvente.—Hidratos.*—La variabilidad de la rotación específica del ácido tártrico, cuando se disminuye la concentración de las disoluciones, trató de explicarla Biot por la formación de hidratos, cada vez más ricos en agua. Hasta ahora, sin embargo, no se ha podido comprobar la existencia de esas combinaciones, ni en la anterior sustancia ni en otras, puesto que de los métodos fundados en la presión osmótica, no puede deducirse respecto al particular ningún dato concluyente. Se producen indudablemente hidratos de composición definida al disolverse en agua ciertos cuerpos activos. Por ejemplo, en la nicotina lo prueba el gran desarrollo de calor que se produce al mezclarla con agua (15° de elevación de temperatura al mezclar 24 gramos de nicotina con 6 de agua), y también el fenómeno de que en las disoluciones concentradas se separan por el calor, un líquido aceitoso que es la nicotina libre, y agua. De las observaciones consignadas en el párrafo (99) se deduce, además, que crece al principio la densidad de

(*) H. Jahn: *Grundriss der Electrochemie*-Wien-1895.

la disolución al adicionar agua, aquélla alcanza un máximo cuando la proporción de las dos sustancias es de 65,9 partes de nicotina por 34,1 de agua (correspondiente á la fórmula $C^{10} H^{14} N^2 + 5 H^2 O$), y desciende después rápidamente. Esta marcha de la variación de la densidad no corresponde, sin embargo, á la disminución continua de la rotación específica, y parece, por eso, dudoso que influya en ella el hidrato de nicotina.

A la presencia de hidratos definidos atribuye Bremer las variaciones de la rotación, consignadas en el párrafo (102), de las disoluciones acuosas de ácido málico, en el supuesto de que el ácido es dextrogiro, mientras que los hidratos

$$COOH - CH . OH - CH^2 - C(OH)^3$$
$$C(OH)^3 - CH . OH - CH^2 - C(OH)^3$$

son levogiros.

La circunstancia de que el hidrato de ramnosa $(C^6 H^{12} O^5 + H^2 O)$ en disolución acuosa muestra rotación de signo contrario que disuelto en algunos alcoholes, se ha explicado por Raýman, admitiendo que, en el primer caso, el líquido contiene el hidrato $C^5 H^{11} O^4 . CH(OH)^2$, y en el segundo alcoholatos, con la fórmula

$$C^5 H^{11} O^4 \overset{*}{C}H(OH)(OR),$$

en la cual entra un nuevo átomo de carbono asimétrico (señalado con un asterisco). Las rotaciones específicas halladas, referidas á $C^6 H^{12} O^5$, son las siguientes:

Agua......................	$p = 5$ á 40	$[\alpha]_D = +9°,2$ á $9°,4$
Alcohol metílico...........	$p = 19$	» $= -10°,59$
Idem etílico................	$p = 6,4; 9,3$	» $= -10°,65; -10°,0$
Idem isobutílico...........	$p = 7,3$	» $= -7°,3$
Idem amílico..............		Rotación levogira.
Idem isopropílico..........		$[\alpha]_D = +8°,67$

De los alcoholatos de ramnosa levogiros pudo Raýman obtener en estado sólido el correspondiente al alcohol amílico. Pařizek y Šulc explican que la disolución en el alcohol isopropílico sea dextrogira, por la circunstancia de que en este caso no se forma un alcoholato.

Cuando un cuerpo activo forma con el disolvente una verdadera combinación química, la rotación específica debe ser distinta que cuando se emplean para la disolución líquidos indiferentes. Esto su-

cederá, por ejemplo, en la disolución de borneol en cloral ó bromal. La existencia de esas combinaciones químicas en las disoluciones se ha admitido por varios autores, por ejemplo: esencia de trementina con sulfuro de carbono (Aignan); tartrato de propilo con benzol (Freundler); algunos alcaloides con alcohol y benzol (Wyrouboff); pero no se han demostrado de un modo concluyente.

110. 5.ª *Hidrolisis.*— Este proceso químico, que se verifica en las sales de ácidos ó bases débiles, parece que influye en algunos casos, como ya se ha hecho observar en el párrafo (106), en la rotación específica, pero faltan demostraciones en número suficiente. Probablemente dicha influencia es pequeña, puesto que, como es sabido, en casi todas las sales sólo una pequeña parte se disocia hidrolíticamente (Shields, Bredig).

111. 6.ª *Pequeñas alteraciones en el equilibrio atómico de la molécula activa.*—La modificación que experimenta el poder rotatorio de casi todas las sustancias por la presencia del disolvente no puede explicarse en algunos casos por ninguna de las causas hasta ahora enumeradas. A ellos pertenece, por ejemplo, el aumento de rotación específica del azúcar cuando disminuye la concentración de la disolución, cuyo aumento es, desde 65°, 6 hasta 66°, 6, cuando q se eleva desde 35 á 95 por 100. También la rotación específica de la esencia de trementina levogira, que es $[\alpha]_D = -37°, 0$, aumenta con la adición de alcohol, benzol y ácido acético, cuyos líquidos producen los valores máximos, — 38°, 8; — 39°, 8; y — 40°, 7, respectivamente (99). Aunque en esos casos, y en otros muchos, el aumento ó disminución de la rotación son pequeños, pueden, sin embargo, observarse perfectamente.

Los fenómenos de esta clase pueden explicarse por la hipótesis de que, cuando entre las moléculas de una sustancia activa (esencia de trementina) se interponen otras moléculas (alcohol), se origina una modificación de la estructura de aquéllas, de tal suerte que en cada una se alteran las distancias mutuas de los átomos, su disposición en el espacio ó el movimiento atómico. La influencia será tanto más intensa cuanto mayor sea el número de moléculas inactivas. A esta opinión sobre posibles modificaciones del equilibrio atómico, las cuales no son suficientes para poner en peligro la existencia de la molécula activa, se han añadido también otras de diferente naturaleza (*).

(*) Véase, por ejemplo, Van't Hoff. *Etudes de dynamique chimique*, 1884.

Segundo caso.—Disoluciones y líquidos activos de composición complicada.

112. *Disolución de un cuerpo sólido activo en una mezcla de dos líquidos inactivos.*— Supongamos que la variabilidad de la rotación específica, con relación á las cantidades de disolvente, está expresada, para cada uno de los líquidos inactivos, cuando están solos, por las fórmulas:

$$\left.\begin{aligned}[\alpha]_1 &= a + b_1 q + c_1 q^2; \ldots\ldots \\ [\alpha]_2 &= a + b_2 q + c_2 q^2; \ldots\ldots\end{aligned}\right\} \qquad (79)$$

en las cuales a debe tener un valor próximamente igual. La influencia que ejercerá en la rotación específica de la misma sustancia una mezcla de ambos líquidos está expresada por la siguiente fórmula:

$$[\alpha] = a + (b_1 P_1 + b_2 P_2)\, q + (c_1 P_1 + c_2 P_2)\, q^2; \ldots\ldots \qquad (80)$$

siendo

q = tanto por ciento de la mezcla de los líquidos inactivos que contiene la disolución activa.
P_1 = cantidad del primer disolvente contenida en una parte, en peso, de la mezcla.
P_2 = cantidad del segundo disolvente contenida en una parte, en peso, de la mezcla.

La anterior fórmula se deduce del modo siguiente:
En la primera de las ecuaciones (79),

b_1 representa la variación de $[\alpha_1]$ por cada unidad de peso q del disolvente;
c_1 representa la variación de $[\alpha_1]$ por cada unidad de q^2.

En la segunda de las ecuaciones (79),

b_2 representa la variación de $[\alpha_2]$ por cada unidad del peso q del disolvente;
c_2 representa la variación de $[\alpha_2]$ por cada unidad de q^2 del disolvente.

Si este último está compuesto de modo que en la unidad de peso hay P_1 del primer disolvente y P_2 del segundo,

$$1 = P_1 + P_2;$$

las variaciones de $[\alpha]$, debidas al primer disolvente, se deducirán de las siguientes proporciones:

$$b_1 : 1 :: x : P_1; \quad x = b_1 P_1,$$
$$c_1 : 1 :: x' : P_1; \quad x' = c_1 P_1.$$

De igual modo, las variaciones de $[\alpha]$ para el segundo disolvente serán

$$y = b_2 P_2,$$
$$y' = c_2 P_2.$$

Por consiguiente, las variaciones totales para la unidad de los pesos q, q^2 de la mezcla de los dos disolventes, serán, respectivamente,

$$x + y = b_1 P_1 + b_2 P_2,$$
$$x' + y' = c_1 P_1 + c_2 P_2.$$

La fórmula (80) no es aplicable sino cuando los dos líquidos inactivos se mezclan con pequeña alteración de volumen, y por consiguiente, de la composición física; pues, en otro caso, hay que suponer que sobrevendrá una modificación de las acciones que ejercen sobre la sustancia activa.

Rimbach (*) ha comprobado el grado de exactitud de la fórmula (80) empleando disoluciones de alcanfor en mezclas de éter acético y benzol.

Las fórmulas (79) para los anteriores disolventes, son:

Alcanfor disuelto en éter acético.. $[\alpha]_D^{20°} = 56,54 - 0,0907 \cdot q + 0,000401 \cdot q^2$

Idem íd. en benzol............... $[\alpha]_D^{20°} = 55,99 - 0,1847 \cdot q + 0,000269 \cdot q^2$

Para una serie de disoluciones se han hallado los siguientes valo-

(*) Rimbach: *Z. phys. Ch.*, 9-698.

res de la rotación específica, al lado de los cuales se consignan los calculados por medio de la fórmula (80).

Se ha hecho en ésta $a = 56,265$, promedio de los valores consignados en las fórmulas anteriores.

Cantidad de disolvente — q	Cantidad de éter acético en una parte del disolvente — p_1	Cantidad de bencina en una parte del disolvente — p_2	$[\alpha]_D^{20°}$ Medida.	Calculada.	Diferencias.
49,94	0,7509	0,2491	+ 51°,76	+ 51°,49	— 0°,27
64,98	»	»	+ 50,86	+ 50,41	— 0,45
90,00	»	»	+ 49,63	+ 48,97	— 0,66
46,21	0,5050	0,4950	+ 50,88	+ 50,66	— 0,22
64,96	»	»	+ 49,35	+ 48,77	— 0,58
79,70	»	»	+ 48,06	+ 47,46	— 0,60
89,49	»	»	+ 47,32	+ 46,67	— 0,65
40,16	0,2569	0,7431	+ 50,35	+ 50,31	— 0,04
50,13	»	»	+ 49,14	+ 48,98	— 0,16
65,18	»	»	+ 47,41	+ 47,09	— 0,32
80,00	»	»	+ 45,89	+ 45,36	— 0,53
89,69	»	»	+ 44,86	+ 44,30	— 0,56

En las anteriores mezclas, las rotaciones específicas calculadas son siempre algo menores que las medidas, y la diferencia crece conforme es mayor q.

En una segunda serie de observaciones, practicadas también por Rimbach con disoluciones de esencia de trementina dextrogira en mezclas de alcohol y ácido acético cristalizable, las diferencias entre los valores calculados y los medidos de la rotación específica son muy pequeñas, positivas unas veces, y otras negativas.

Mientras que en los ejemplos anteriores, la rotación específica de la mezcla de disolventes está comprendida entre las correspondientes á cada uno de ellos, tomado aisladamente, se ha comprobado en otros casos que la primera puede ser considerablemente mayor que las segundas. Se obtiene asi un máximo de rotación para una determinada mezcla de los disolventes.

La cinconidina, según Hesse, con la concentración $c = 2$, tiene las siguientes rotaciones específicas:

Disuelta en alcohol de 97 por 100 en volumen................	$[\alpha]_D$ = — 106°,9
Idem en cloroformo..	» = — 83°,9
Idem en una mezcla de alcohol y cloroformo (1:2)...........	» = — 108°,9

Para el nitrato y clorhidrato de cinconidina anhidros, encontró Oudemans los siguientes valores:

DISOLVENTES	NITRATO $c = 1,855$	CLORHIDRATO $c = 1,722$
Agua	$[\alpha]_D = -\ 99^\circ,9$	$[\alpha]_D = -\ 99^\circ,9$
Alcohol absoluto	» $= -\ 103^\circ,2$	» $= -\ 104^\circ,6$
80 partes de alcohol y 20 de agua	» $= -\ 127^\circ,0$	» $= -\ 128^\circ,7$
89 ídem de íd. y 11 de íd	» $= -\ 119^\circ,0$	» $= -\ 119^\circ,6$

El clorhidrato de quinidina, en disolución cuya concentración sea $c = 1,89$ de sal anhidra, ofrece las siguientes rotaciones, según Oudemans:

Disuelto en agua $[\alpha]_D = + 190^\circ,8$
Idem en alcohol absoluto » $= + 199,4$
Idem en alcohol de 95 por 100, en peso » $= + 213,0$

Con disoluciones de clorhidrato de quinina (con $2H^2O$), en mezclas de alcohol y agua, ha seguido Hesse las variaciones que en la rotación específica introduce la composición del disolvente, empleando la concentración constante $c = 2$. De los siguientes datos, en los cuales g designa la cantidad de alcohol del disolvente, en volumen, por 100, se deduce que para $g = 60$, corresponde el máximo de la rotación:

$g =$	0	20	40	50	60	70	80
$[\alpha]_D =$	$-138^\circ,8$	$-166^\circ,6$	$-182^\circ,8$	$-187^\circ,5$	$-187^\circ,8$	$-182^\circ,3$	$-174^\circ,8$
$g =$	85	90	97				
$[\alpha]_D =$	$-168^\circ,3$	$-160^\circ,8$	$-143^\circ,9$.				

Por último, publicó Oudemans las siguientes observaciones sobre la rotación específica de la cinconina, disuelta en mezclas de cloroformo y alcohol.

Cantidad de cloroformo.	Cantidad de alcohol.	Rotación específica. $[\alpha]_D$
100,00	0,00	$+ 212^\circ,0$
99,66	0,34	$+ 216,3$
98,74	1,26	$+ 226,4$
94,48	5,52	$+ 236,6$
86,95	13,05	$+ 237,0$
82,26	17,74	$+ 234,7$
65,00	35,00	$+ 229,5$
44,29	55,71	$+ 226,6$
27,54	72,46	$+ 227,6$
17,02	82,96	$+ 227,8$
0,00	100,00	$+ 228,0$

Aqui se produce también un máximo, que como se hubiera podído hallar gráficamente, corresponde á la mezcla con 10 por 100 de alcohol. También se deduce que en una disolución alcohólica de cinconina se puede sustituir la mitad, próximamente, del alcohol por cloroformo, sin que por eso se produzca alteración notable de la rotación específica, mientras que, por el contrario, en una disolución de cinconina en cloroformo basta sustituir $\frac{1}{300}$ de ese disolvente por alcohol para que se produzca un aumento de rotación de 4.°

113. *Mezcla de dos líquidos activos.*—Si la mezcla está constituída de modo que la unidad de peso contiene p_1 de una de las sustancias, cuya rotación específica es $[\alpha]_1$, y p_2 de la otra, dotada de una rotación específica $[\alpha]_2$, la rotación específica de la mezcla es:

$$[\alpha]_m = \frac{p_1 [\alpha]_1 + p_2 [\alpha]_2}{p_1 + p_2};$$

en el supuesto de que uno de los cuerpos no modifica la rotación del otro.

Esta fórmula se deduce del modo siguiente:

Si p_1 es el tanto por 1 del primer líquido activo en la mezcla, $p_1 \times 100$ será el tanto por 100, ó $p = p_1 \times 100$, y $p_1 + p_2 = 1$.

Designando por d la densidad de la mezcla,

$$[\alpha]_1 = \frac{\alpha_1 \times 100}{l \,.\, d \,.\, p_1 \times 100} = \frac{\alpha_1 (p_1 + p_2)}{l \,.\, d \,.\, p_1}; \quad \alpha_1 = l \,.\, d \,.\, \frac{p_1 [\alpha]_1}{p_1 + p_2}.$$

En el segundo líquido será, de igual modo,

$$\alpha_2 = l \,.\, d \frac{p_2 [\alpha]_2}{p_1 + p_2}.$$

El ángulo de rotación α_m de la mezcla será igual á

$$\alpha_1 + \alpha_2 = l \,.\, d \,.\, \frac{p_1 [\alpha]_1 + p_2 [\alpha]_2}{p_1 + p_2};$$

y, por consiguiente, en virtud de la fórmula (71):

$$[\alpha]_m = \frac{\alpha_m \times 100}{l \,.\, d \,.\, (p_1 + p_2)\, 100} = \frac{\alpha_m}{l \,.\, d} = \frac{p_1 [\alpha]_1 + p_2 [\alpha]_2}{p_1 + p_2}. \quad (81)$$

Si uno de los líquidos modifica la rotación del otro, la rotación específica de la mezcla diferirá más ó menos del valor calculado por medio de la anterior fórmula.

La comprobación de ésta ha sido practicada por Hammerschmidt (*) en las siguientes mezclas de dos líquidos activos.

Mezclas de aguarrás dextrogiro y levogiro:

Mezclas.	Cantidad de aguarrás dextrogiro en 100 partes de la mezcla.	Cantidad de aguarrás levogiro en 100 partes de la mezcla.	Rotación específica de la mezcla. $[\alpha]_D^{20°}$ Medida.	Calculada.	Diferencias.
....	100,00	0,00	+ 17°,39	....	....
1	79,25	20,75	+ 6°,40	+ 6°,41	+ 0°,01
2	60,40	39,60	— 3°,54	— 3°,55	+ 0°,01
3	40,82	59,18	— 13°,90	— 13°,91	+ 0°,01
4	20,23	79,77	— 24°,82	— 24°,80	— 0°,02
....	....	100,00	— 35°,50	....	....

Las anteriores cifras demuestran que la rotación específica de mezclas de líquidos activos análogos, como son las dos esencias de trementina, corresponde casi exactamente al valor calculado por medio de la fórmula (81). Se deduce también por el cálculo, que una mezcla de 67,13 por 100 de esencia de trementina dextrogira y 32,87 de la levogira debe ser inactiva.

114. *Disolución de dos cuerpos sólidos activos en un líquido inactivo.* Supongamos que 100 partes en peso de la disolución contienen:

A_1 de la primera sustancia activa.

A_2 de la segunda idem id.

F del líquido inactivo.

La alteración que introduce el líquido inactivo en la rotación específica de la primera sustancia puede expresarse por la fórmula:

$$[\alpha]_1 = a_1 + b_1 p + c_1 p^2; \ ..... \qquad (82)$$

y la que produce en la de la segunda sustancia, por

$$[\alpha]_2 = a_2 + b_2 p + c_2 p^2; \ ..... \qquad (83)$$

(*) Hammerschmidt: *Über das specifische Drehungsvermögen von Gemengen optisch activer Substanzen.* — *Inaug. Diss.* — Rostock, 1889.

en cuyas fórmulas, p es el tanto por 100 de sustancia activa que contienen las disoluciones.

La fórmula (82) corresponde á una disolución compuesta de la primera sustancia activa solamente, y del líquido inactivo. Para calcular p, basta establecer la siguiente proporción:

$$A_1 : A_1 + F : : p : 100; \quad p = \frac{100 \, . \, A_1}{A_1 + F}.$$

En la fórmula (83) se deducirá, del mismo modo, que

$$p = \frac{100 \, . \, A_2}{A_2 + F}.$$

Conocidos para las dos sustancias los coeficientes a_1, a_2; b_1, b_2; c_1, c_2; y sustituyéndolos en las fórmulas (82) y (83), así como las anteriores de p, podremos obtener los valores de $[\alpha]_1$, $[\alpha]_2$.

La rotación correspondiente á la primera sustancia será:

$$\alpha_1 = l \, . \, d \frac{A_1 \, [\alpha]_1}{100};$$

en virtud de la fórmula (71) y teniendo en cuenta que en la disolución de las dos sustancias activas, para la primera, $p = A_1$.

El ángulo de rotación de la segunda sustancia será igualmente:

$$\alpha_2 = l \, . \, d \frac{A_2 \, [\alpha]_2}{100}.$$

El de la mezcla será igual á la suma de los anteriores,

$$\alpha_m = \alpha_1 + \alpha_2 = \frac{l \, . \, d}{100} (A_1 \, [\alpha]_1 + A_2 \, [\alpha]_2);$$

y su rotación especifica, con arreglo á la fórmula (71), y por ser en este caso $p = A_1 + A_2$:

$$[\alpha]_m = \frac{100 \alpha_m}{l \, . \, d \, . \, (A_1 + A_2)} = \frac{100 \times \frac{l \, . \, d}{100} (A_1 \, [\alpha]_1 + A_2 \, [\alpha]_2)}{l \, . \, d \, . \, (A_1 + A_2)} =$$

$$= \frac{A_1 \, [\alpha]_1 + A_2 \, [\alpha]_2}{A_1 + A_2}. \qquad (84)$$

Por medio de este valor de $[\alpha]_m$ se puede calcular el de α_m, valiéndose de la fórmula (71),

$$[\alpha]_m = \frac{100 \,.\, \alpha_m}{l \,.\, d \,.\, (A_1 + A_2)}. \qquad (85)$$

De esta igualdad se deduce:

$$\alpha_m = l \,.\, d\,(A_1 + A_2)\,\frac{[\alpha]_m}{100};$$

y sustituyendo el valor de $[\alpha]_m$ de la fórmula (84):

$$\alpha_m = l \,.\, d\,(A_1 + A_2)\,\frac{A_1\,[\alpha]_1 + A_2\,[\alpha]}{100\,(A_1 + A_2)} = l \,.\, d \,.\, \frac{A_1\,[\alpha]_1 + A_2\,[\alpha]_2}{100}. \qquad (86)$$

Midiendo directamente el ángulo de rotación α_m, y calculándolo por medio de la anterior fórmula (86), se podrá comprobar el grado de exactitud que ésta proporciona.

Estas investigaciones ha practicado Hammerschmidt en disoluciones acuosas que contenían mezclas de azúcar de caña y glucosa. Los resultados que obtuvo se consignan en los dos siguientes cuadros. En el primero se calcula el valor de $[\alpha]_m$ por medio de la fórmula (85), en función del ángulo de rotación α_m, medido directamente, y de las cantidades A_1, A_2, l, d. En el segundo se calcula el valor de la rotación α_m por medio de la fórmula (86), determinando antes los de $[\alpha]_1$, $[\alpha]_2$, valiéndose de las fórmulas (82) y (83), del modo antes indicado, y utilizando los valores de los coeficientes a_1, a_2; b_1, b_2; c_1, c_2, que se consignan en las siguientes fórmulas de Tollens:

Azúcar de caña	$[\alpha]_D = 66{,}386 + 0{,}015035 \,.\, p - 0{,}0003986 \,.\, p^2$
Glucosa	$[\alpha]_D = 52{,}500 + 0{,}018796 \,.\, p - 0{,}0005168 \,.\, p^2$

Disoluciones.	Azúcar. — A_1	Glucosa. — A_2	Agua. — F	Peso específico — d	α_m medida para $l = 1{,}9992$ dm. — Raya D.	$[\alpha]_m$ para la raya D.
1	5,049	19,490	75,461	1,09996	$+ 30^\circ{,}14$	$+ 55^\circ{,}83$
2	9,814	14,851	75,335	1,10104	31,81	58,56
3	14,655	9,863	75,482	1,10073	33,06	61,28
4	19,517	4,892	75,591	1,10054	34,25	63,78
5	19,558	4,855	75,587	1,10056	34,30	63,85

Disoluciones.	Azúcar. — $\frac{100\, A_1}{A_1 + F}$	Glucosa. — $\frac{100\, A_2}{A_2 + F}$	Azúcar. — $[\alpha]_1$ para la raya D	Glucosa. — $[\alpha]_2$ para la raya D.	α_m calculada para la raya D	Diferencias entre los valores de α_m calculados y medidos.
1	6,271	20,526	66°,464	53°,104	30°,14	0°,00
2	11,526	16,467	66,506	52,950	31,68	— 0,13
3	16,259	11,557	66,525	52,786	32,91	— 0,15
4	20,521	6,078	66,527	52,633	34,23	— 0,02
5	20,556	6,035	66,527	52,632	34,25	— 0,05

En vista de la pequeña diferencia que existe entre los ángulos de rotación calculados y los medidos, se infiere que el azúcar de caña y la glucosa no se influyen mutuamente para modificar su poder rotatorio.

Igual concordancia se observa en las disoluciones acuosas de mezclas de azúcar y rafinosa ó melitosa. La rotación específica de ambas sustancias, y especialmente de la última, es casi independiente de la cantidad de agua, y se pueden admitir como valores constantes de ellas, los siguientes números:

Azúcar de caña.. $[\alpha]_D = + 66°,5$
Melitosa.. » $= + 104°,5$

En tales casos pueden expresarse las anteriores fórmulas (84) y (86) en función de las concentraciones,

$$c_1 = A_1 \,.\, d; \quad A_1 = \frac{c_1}{d}; \quad c_2 = A_2 \,.\, d; \quad A_2 = \frac{c_2}{d}.$$

Sustituyendo en las indicadas fórmulas estos valores de A_1, A_2:

$$[\alpha]_m = \frac{\frac{c_1}{d}[\alpha]_1 + \frac{c_2}{d}[\alpha]_2}{\frac{c_1}{d} + \frac{c_2}{d}} = \frac{c_1[\alpha]_1 + c_2[\alpha]_2}{c_1 + c_2};$$

$$\alpha_m = l \,.\, d \frac{\frac{c_1}{d}[\alpha]_1 + \frac{c_2}{d}[\alpha]_2}{100} = l \,.\, \frac{c_1[\alpha]_1 + c_2[\alpha]_2}{100}$$

De las investigaciones practicadas por Creydt (*) se han obtenido los siguientes resultados:

Azúcar. — c_1	Melitosa. — c_2	α_m para $l = 2\ dm.$			$[\alpha]_m$		
		Medida para la raya D.	Calculada.	Diferencias.	Medida para la raya D.	Calculada	Diferencias.
16	4	+ 29°,61	+ 29°,64	+ 0°,03	+ 74°,02	+ 74°,10	+ 0°,03
17	3	28,92	28,88	— 0,04	72,29	72,20	— 0,09
18	2	28,11	28,12	+ 0,01	70,28	70,30	+ 0,02
19	1	27,37	27,37	0,00	68,43	68,43	0,00

Mayores diferencias entre las rotaciones medidas y calculadas resultaron en los estudios de Hammerschmidt sobre mezclas de *d* — alcanfor y *l* — santonina disueltas en cloroformo.

115. *Adición de una sustancia inactiva á la disolución de otra activa.* — Según la naturaleza de ambas sustancias, el aumento ó disminución que experimenta la rotación específica pueden atribuirse á una alteración del equilibrio químico ó del grado de disociación, ó bien á la formación de combinaciones químicas. La mayor parte de las investigaciones practicadas sobre la materia se refieren á los ácidos tártrico y málico, y á las diversas especies de azúcares. De ellas daremos cuenta á continuación.

1.° *Acidos tártrico y málico.*

a *Influencia de las sales alcalinas sobre la rotación específica de los tartratos.* — Una serie de observaciones de Long (**) se refiere al tartrato de potasio y sodio, $KNa \,.\, C^4H^4O^6 + 4H^2O$, cuya rotación específica varía poco entre las concentraciones $c = 5$ á 45, y es: $[\alpha]_D^{20°} = + 22°,10$.

Disolvió 20 gramos de ese tartrato en una determinada cantidad de agua, adicionando 5, 10, 15 y 20 gramos de diversas sales alcalinas, y añadiendo más agua hasta que el volumen de la disolución fuera de 100 centímetros cúbicos exactos. En esas disoluciones determino el valor de $[\alpha]$, anotando las diferencias Δ con respecto al valor antes consignado de 22°,10. Tales diferencias resultaron unas veces positivas y otras negativas, y tanto mayores cuanto más cantidad de sal se adicionó. En el siguiente cuadro se consignan los re-

(*) Creydt: *Z. Ver. f. Rubenz. Ind.*, 153 (1887).
(**) Long: *Sill. Americ. J.* (3), 351 (1888).

sultados obtenidos con 5 y 20 gramos de sal (ú otra cantidad diferente, expresada entre paréntesis).

Δ = Aumento con respecto á la rotación específica normal 22°, 10.			Δ = Disminución con respecto á la rotación específica normal 22°, 10.		
Sustancias adicionadas al tartrato.	Cantidades. 5 gr.	Cantidades. 20 gr.	Sustancias adicionadas al tartrato.	Cantidades. 5 gr.	Cantidades. 20 gr.
	Δ	Δ		Δ	Δ
KCl	0°,62	1°,33	$NaCl$	0°,30	2°,35
KBr	0,62	1,01	$NaBr$	0,21	1,00
KJ	0,19	0,85	$NaNO^3$	0,38	1,03
KNO^3	0,36	1,37	Na^2SO^4	0,43	1,60
K^2SO^4	0,50	0,63 (10 gr.)	$Na^2HPO^4 + 12\ aq.$	0,19	0,52
$KSCN$	0,38	0,73	$NaH^2PO^2 + aq.$	0,20	1,78
$K.C^2H^3O^2$	0,42	1,02	$Na^2S^2O^3 + 5\ aq.$	0,24	1,19
$K^2C^2O^4 + aq.$	0,47	....	$NaC^2H^3O^2 + 3\ aq.$	0,15	0,98
....	....	....	$Na^2B^4O^7 + 10\ aq.$	....	0,28 (10 gr.
NH^4Cl	0,48	1,00	Na^2TuO^4	....	1,41 (10 gr.)
NH^4Br	0,37	0,63 (15 gr.)	....	....	....
NH^4SCN	....	0,49 (10 gr.)	$LiCl$	1,67 (6,75 gr.)	....
$(NH^4)^2C^2O^4 + aq.$	0,41	....	$TlSO^4$	3,43	....

La rotación específica del tartrato de potasio y sodio, en disoluciones concentradas, aumenta con la adición de sales de potasio y amonio, mientras que disminuye por la de las sales de sodio, cloruro de litio y sulfato de talio. No se ha averiguado todavía la causa de esta acción contraria, ni se han practicado estudios para comprobar si persiste en las disoluciones diluídas. La acción más intensa es la del sulfato de talio.

También el tartrato neutro de potasio experimenta, según Schütt, un pequeño aumento en su rotación específica añadiendo cloruro de potasio, y disminución si se adiciona cloruro de sodio. Aquel autor preparó las mezclas que se indicarán á continuación, midiendo en ellas el ángulo de rotación P, para $l = 2dm.$, con auxilio de un sacarímetro de penumbra con escala de Ventzke.

Para convertir las rotaciones, expresadas en divisiones de la escala del sacarímetro, en ángulos polarimétricos, medidos en grados sexagesimales, se utilizó la siguiente equivalencia:

1 división Ventzke (amarillo medio) = 0°,346 (raya D).

Por medio de los nuevos valores de los ángulos de rotación se han calculado las rotaciones específicas $[\alpha]_D$ del siguiente cuadro:

En 100 centímetros cúbicos de la disolución	p — Divisiones Ventzko.	Diferencias.	$[\alpha]_D$	Diferencias.
40 gr tartrato + 8 gr. KCl...	66,8	1,0	28,89	0°,43
40 ídem. íd..................	65,8		28,46	
40 ídem íd. + 8 gr. $NaCl$.....	62,8	3,0	27,16	1,30
30 gr. tartrato + 14 gr. KCl..	49,9	1,2	28,78	0,70
30 ídem íd..................	48,7		28,08	
30 ídem íd. + 15 gr. $NaCl$....	44,7	4,0	25,78	2,30
20 gr. tartrato + 22 gr. KCl..	33,3	1,5	28,80	1,29
20 ídem íd..................	31,8		27,51	
20 ídem íd. + 22 gr. $NaCl$....	27,5	4,3	23,79	3,72
10 gr. tartrato + 25 gr. KCl..	16,7	1,1	28,89	1,90
10 ídem íd..................	15,6		26,99	
10 ídem íd. + 25 gr. $NaCl$....	13,2	2,4	22,84	4,15

Según indican las anteriores cifras, la influencia es diferente según las proporciones de las mezclas. Schütt ha fundado sobre la diversa acción del cloruro de potasio y el de sodio un método de análisis cuantitativo de una mezcla de ambas sales. Thomsen ha observado, por último, una pequeña disminución de la rotación del tartrato de sodio por la adición del nitrato de sodio.

La rotación específica del tártaro emético $(KSbO.C^4H^4O^6)$, con la concentración $c = 5$ es: $[\alpha]_D^{20°} = + 141°,27$. Esta rotación experimenta, según Long, una disminución de su valor por medio de las sales de potasio, sodio y amonio, tanto más considerable cuanto mayor es la cantidad de estas sales que se adicione. La disminución es pequeña para KCl, KBr, KNO^3, $NaCl$, $NaNO^3$, NH^4Cl, NH^4NO^3; por el contrario, alcanza aquélla un valor considerable para el acetato de sodio, así como para el fosfato y carbonato del mismo metal, siempre que la cantidad de estos cuerpos que se adicione á la disolución no produzca en ella ningún precipitado. 10 gramos de acetato hacen descender el valor antes expresado de la rotación específica del tártaro emético (+ 141°,27) hasta + 123°,59, y pequeñas cantidades de carbonato de sodio producen una disminución de 85°,47. La acción de estas sales la explica Long por la descomposición que sufre el tártaro emético y la formación de tartratos alcalinos y otros cuerpos que contienen SbO, K y ácidos acético, fosfórico ó carbónico, respectivamente.

b *Influencia del ácido bórico sobre la rotación del ácido tártrico.*—El

aumento considerable de actividad que sobreviene en el ácido tártrico por la adición del bórico, fué observado ya por Biot en el año 1837, y estudiado después detenidamente por él. Para seguir los fenómenos que se producen por la presencia simultánea del ácido bórico y del agua, demostró primero, que por cualquiera de esas dos sustancias solamente aumenta la rotación del ácido tártrico, ya sea fundiendo éste con cantidades crecientes de ácido bórico, hasta formar vidrios, ya disolviéndole en cantidades de agua cada vez mayores. Ahora bien, si á una disolución acuosa de ácido tártrico se adiciona ácido bórico, su rotación especifica adquiere un valor que depende de las dos circunstancias siguientes:

1.ª La relación que existe entre las cantidades respectivas de los ácidos tártrico y bórico. Este último obra aumentando el poder rotatorio, puesto que se forma ácido boro-tártrico, de mayor rotación específica. Si se conservan constantes las proporciones de ácido tártrico y agua, el aumento que experimenta la rotación específica por la adición de diferentes cantidades de ácido bórico, β, puede expresarse por la fórmula empírica

$$[\alpha] = A + \frac{B \,.\, \beta}{C + \beta},$$

cuyas tres constantes, A, B, C, deben determinarse experimentalmente.

2.ª La cantidad de agua. Esta influye de dos maneras contrarias: por una parte, eleva la rotación del ácido tártrico; pero por la otra, origina una disociación hidrolítica del ácido boro-tártrico, y con ella, una disminución del poder rotatorio. La experiencia ha demostrado, que en una mezcla de los dos ácidos que contenga por cada parte del tártrico menos de 0,088 partes del bórico, la rotación crece á medida que se añade más agua. Cuando la relación entre los dos ácidos es de 1 á 0,088, aquélla permanece constante aunque aumente la dilución, porque entonces, á consecuencia de una hidrolisis progresiva del ácido boro-tártrico, la actividad disminuye en la misma proporción que aumenta por la acción de mayores cantidades de agua sobre el ácido tártrico libre. Si, por último, la proporción es mayor que 1 : 0,088, predomina la primera influencia y la rotación disminuye á medida que se añade agua. Si varían los tres elementos, se origina un máximo de rotación para una determinada proporción entre ellos. Las memorias de Biot sobre esta materia contienen gran copia de datos numéricos, obtenidos con luz roja de 635 $\mu\,\mu$ de longitud de onda, próximamente.

Con relación á la raya *D*, por más que existan todavía pocas observaciones, se deduce la cuantía de la influencia del ácido bórico sobre la rotación específica del tártrico, de los siguientes datos de Koch: (*).

En 100 centímetros cúbicos de disolución.		Relación molecular.		$[\alpha]_D$ del ácido tártrico.	
Acido tártrico.	Acido bórico.	Acido tártrico.	Acido bórico.	Con ácido bórico.	Sin ácido bórico.
32,13 gr.......	3,32 gr.	4	1	+ 29°,80	+ 10°,86
29,11 íd......	4,01 íd.	3	1	34,09	11,25
24,51 íd......	5,06 íd.	2	1	39,58	11,35
16,63 íd......	6,87 íd.	1	1	43,44	12,88

Por medio de la determinación de la conductibilidad eléctrica de un gran número de mezclas diversas de ácido tártrico, bórico y agua ha podido comprobar también Magnanini la formación de una combinación de los dos ácidos dotada de gran conductibilidad, y la disociación hidrolítica de la misma, cuando se aumenta la cantidad de agua.

También ofrecen otros oxácidos, como ha comprobado Magnanini, un aumento de su conductibilidad eléctrica cuando se les adiciona ácido bórico, como los ácidos láctico, glicérico, oxibutírico y málico. Es de esperar en ellos, al mismo tiempo, una mayor actividad óptica, la cual observó ya Pasteur (**) con respecto al ácido málico.

c *Influencia de los molibdatos y tungstatos alcalinos sobre la rotación del ácido tártrico.*—Gernez ha practicado sobre este particular muy numerosas experiencias que se refieren á las siguientes sales:

Molibdato de sodio............................	$Na^2MoO^4 + 2\ aq.$
Idem de litio.................................	Li^2MoO^4
Idem de magnesio..............................	$MgMoO^4$
Idem de amonio................................	$(NH^4)^6Mo^7O^{24} + 4\ aq.$
Tungstato de potasio..........................	K^2TuO^4
Idem de sodio.................................	$Na^2TuO^4 + 2\ aq.$

Para las observaciones se emplearon disoluciones que contenían siempre 2,5 gramos de ácido tártrico en 100 centímetros cúbicos.

(*) Koch: *Einwirkung weinsaurer Verbindungen auf polarisirtes Licht.—Inaug. Dis.—Tübingen.—1869.*

(**) Pasteur. *Ann. chim. phys.* [3], 59, 243.

En cuanto á las cantidades de las sales citadas, se parte de una que se deduce del modo siguiente: llamando p, p' los pesos moleculares del ácido tártrico y de la sal, respectivamente, se establece la proporción:

$$2{,}5 : p :: x : \frac{p'}{128}; \quad x = \frac{2{,}5 \times p'}{128 \times p} \text{ gramos},$$

que se adopta por unidad.

MOLIBDATO DE AMONIO

Cantidades de molibdato. — Unidad $= \frac{2{,}5 \cdot p'}{128 \cdot p}$ gr.	Cantidades en gramos del molibdato para 2,5 gr. de ácido tártrico.	$\alpha_D^{17°}$ $l = 1{,}057$ *dm.*	$[\alpha]_D^{17°}$
0	0	+ 0°,21	+ 13°,2
1	0,161	1,02	39,0
2	0,322	1,41	63,6
3	0,482	2,21	88,9
4	0,644	2,57	112
6	0,965	4,05	154
8	1,288	5,03	191
12	1,931	6,52	260
16	2,575	8,49	334
24	3,863	13,22	506
32	5,150	17,38	667
40	6,438	19,50	750
42,66	6,866	20,39 *	781 *
48	7,725	20,36	780
56	9,013	20,35	779
64	10,300	19,47	749
96	15,450	17,28	661
128	20,600	16,44	633
192	30,900	16,33	626

Para las demás sales ha calculado Berndt las siguientes rotaciones específicas del ácido tártrico, valiéndose de los datos de Gernez. La unidad á que se refieren las cantidades adicionadas de las diversas sales es $\frac{2.5 \cdot p'}{12 \cdot p}$ gramos, siendo p, p' los pesos moleculares del ácido tártrico y de la sal, respectivamente.

Cantidad de sal.	TUNGSTATO DE		MOLIBDATO DE		
Unidad $= \frac{2.5 \cdot p'}{12 \cdot p}$ gramos.	Potasio $[\alpha]_D^{16°}$	Sodio $[\alpha]_D^{16°}$	Sodio $[\alpha]_D^{17°}$	Litio $[\alpha]_D^{16°}$	Magnesio $[\alpha]_D^{16°}$
0	14°,0	14°,0	13°,2	14°,0	14°,0
½	28,4	27,6	31,4	25,3	23,4
1	41,6	40,5	51,1	38,6	33,3
2	69,3	65,6	89,7	62,4	53,3
3	95,4	91,6	128	87,7	72,2
4	119	117	167	112	91,5
5	143	141	206	137	110
6	169	164	243	162	129
7	196	185	288	186	149
8	223	207	334	209	169
9	252	228	383	235	189
10	281	247	435	255	209
11	308	264	479	277	229
12	327 *	277 *	517 *	299	248
13	318	271	....	330	272
14	....	....	513	358	294
15	270	241	512	383	318
16	....	....	....	413	342
17	....	....	....	438	368
18	241	222	505	462	394
21	....	210	....	483	463
24	211	199	498	484 *	523 *
36	....	170	482	468	509
48	....	154	473	457	495
60	....	140	455	450	478

Las anteriores cifras demuestran que la rotación especifica del ácido tártrico crece hasta cierto límite por la adición de las citadas sales, y después disminuye rápidamente con los tungstatos y débilmente con los molibdatos. Los máximos corresponden á proporciones moleculares definidas del ácido tártrico y de las sales, á saber :

Con el molibdato de amonio, el máximo corresponde á una cantidad de esta sal igual á 42,66 unidades, que expresada en gramos es : $\frac{42,66}{128} \times 2,5 \frac{p'}{p} = \frac{1}{3} \times 2,5 \times \frac{p'}{p}$, y como la cantidad constante de ácido tártrico es 2,5 gramos, la relación entre ambas es:

$$\frac{\text{Peso del molibdato de amonio}}{\text{Peso de ácido tártrico}} = \frac{\frac{1}{3} \times 2,5 \cdot \frac{p'}{p}}{2,5} = \frac{p'}{3p}.$$

Lo que equivale á decir que la relación entre las cantidades de molibdato de amonio y ácido tártrico es la de 1 molécula de aquella sal por 3 moléculas de ácido tártrico.

En los tungstatos de potasio y sodio y en el molibdato de sodio, la anterior relación es de 1 molécula de sal por 1 molécula de ácido tártrico. Y por último, en los molibdatos de litio y magnesio es de 2 moléculas de sal por 1 molécula de ácido tártrico.

El extraordinario aumento que experimenta la rotación especifica del ácido tártrico por la adición de las anteriores sales, la cual llega á ser, con el molibdato de amonio, por ejemplo, 60 veces mayor que la del ácido tártrico puro, es debido indudablemente á la formación de ácidos complejos.

Rosenheim (*) ha demostrado que los ácidos túngstico, molíbdico y vanádico forman combinaciones de esa especie con el oxálico.

d— Acción de los molibdatos y tungstatos alcalinos sobre el poder rotatorio del ácido málico. — Las investigaciones respecto á las influencias de esas sales sobre la rotación del ácido málico, se deben á Gernez, el cual se ha limitado á las siguientes sustancias:

Molibdato de amonio................................	$(NH^4)^6Mo^7O^{24} + 4\ aq.$
Molibdato de sodio................................	$Na^2MoO^4 + 2\ aq.$

Gernez disolvió 1,1166 gramos de ácido málico y cantidades P de esas sales cada vez mayores, midiendo el ángulo de rotación α_D en un tubo de 1,057 *dm.* de longitud, á la temperatura de 17°. En el siguiente cuadro se consignan algunos de los resultados obtenidos. Se agrega una columna que contiene las rotaciones específicas $[\alpha]_D^{17°}$ calculadas por Berndt. En la última columna, la letra M indica los máximos de la rotación especifica y la I la inversión de signo:

(*) Rosenheim: *Z. f. anorg. Chem.*, 4, 352. B., 26, II, 1.191.

MOLIBDATO DE AMONIO

Número de la disolución.	Cantidad de sal en grms. P	$\alpha_D^{17°}$	$[\alpha]_D^{17°}$	Observaciones.
1	0	— 0°,20	— 2°,0	
2	0,013	— 0,40	— 4,1	
4	0,054	— 0,97	— 9,9	
5	0,107	— 1,70	— 17,3	
6	0,191	— 2,75	— 28,0	
8	0,282	— 3,82	— 38,8	
10	0,429	— 4,95	— 50,3	
14	0,572 = $\frac{1}{18}$ de mol. centigr.	— 5,32	— 54,1	M_1
16	0,641	— 4,93	— 50,1	
18	0,736	— 4,17	— 42,4	
20	0,792	— 3,40	— 34,6	
22	0,936	— 1,00	— 10,2	
23	0,966	— 0,42	— 4,3	I (23–24)
24	1,030 = $\frac{1}{10}$ de mol. centigr.	+ 0,83	+ 8,4	
26	1,144	+ 3,23	+ 32,8	
28	1,288	+ 7,20	+ 73,2	
29	1,395	+ 10,35	+ 105,3	
32	1,717 = $\frac{1}{6}$ de mol. centigr.	+ 20,92	+ 212,7	
36	2,146	+ 36,22	+ 368,2	
40	2,575 = $\frac{1}{4}$ de mol. centigr.	+ 52,47	+ 533,5	
43	3,863	+ 72,00	+ 731,9	
46	5,150 = $\frac{1}{2}$ de mol. centigr.	+ 72,80	+ 740,1	M_2
48	6,008	+ 72,33	+ 735,3	
49	6,438	+ 72,00	+ 731,9	

MOLIBDATO DE SODIO

Número de la disolución.	Cantidad de sal en grms. P	$\alpha_D^{17°}$	$[\alpha]_D^{17°}$	Observaciones.
1	0	— 0°,20	— 2°,0	
3	0,084	— 1,12	— 11,4	
5	0,336	— 3,72	— 37,8	
6	0,504	— 5,48	— 55,7	
7	0,672	— 7,25	— 73,7	
9	1,008 = $\frac{1}{2}$ de mol. centigr.	— 9,07	— 92,1	M_1
10	1,176	— 5,20	— 52,9	
11	1,344	— 1,52	— 15,5	I_1 (11–12)
12	1,513	+ 3,02	+ 30,7	
14	1,848	+ 11,03	+ 112,2	
15	2,017 = 1 mol. centigr.	+ 14,02	+ 142,5	M_2
17	2,353	+ 8,68	+ 88,2	
19	2,689	+ 2,62	+ 26,6	
20	2,857	+ 0,32	+ 3,3	I_2 (20–21)
21	3,025 = 1,5 de mol. centigr.	— 0,83	— 8,4	
24	3,529 = 1,75 de mol. centigr.	— 1,55	— 15,8	M_3
26	3,865	— 1,00	— 10,2	
27	4,033 = 2 mol. centigr.	— 0,50	— 5,1	
28	4,201	0,00	0,00	I_3
30	4,538	+ 0,87	+ 8,8	
32	5,042	+ 2,27	+ 19,3	
36	5,546	+ 3,95	+ 40,2	
39	7,058	+ 7,17	+ 72,9	
41	8,067 = 4 mol. centigr.	+ 10,25	+ 104,2	

Las alteraciones introducidas por esas sales en la rotación del ácido málico son mucho más complicadas que en el tártrico, puesto que, como se ve en las columnas de «Observaciones» del anterior cuadro, hay varios máximos é inversiones de signo. Cantidades crecientes de molibdato de amonio producen: primero, aumento del poder rotatorio levogiro del ácido málico hasta que éste alcanza su valor máximo; después, disminución hasta llegar á cero, inversión del signo, aumento rápido de la rotación dextrogira, y por último, disminución de ésta. Con el molibdato de sodio se produce tres veces la inactividad óptica, y aparecen tres máximos: dos en la rotación levogira y uno en la dextrogira. La curva que represente gráficamente estas variaciones tendrá una forma ondulatoria. Se advierte, por último, que los puntos singulares *M*, *I* corresponden muchas veces á concentraciones para las cuales existe una relación molecular determinada entre las cantidades de sal y de ácido málico.

Otros estudios de Gernez versaron acerca de la influencia que ejercen sobre la rotación del ácido málico las siguientes sales:

Tungstato de potasio..............................	$K^2 TuO^4$
Idem de sodio.......................................	$Na^2 TuO^4$
Molibdato de litio..................................	$Li^2 MoO^4$
Idem de magnesio..................................	$MgMoO^4$
Idem de potasio y sodio..........................	$K^2 Na^4 Mo^3 O^{12} + 14\ aq.$
Idem ácido de sodio...............................	$Na^6 Mo^7 O^{24} + 22\ aq.$
Fosfomolibdato de potasio.......................	$K^8 P^2 Mo^5 O^{24}$
Idem de sodio.......................................	$Na^6 P^2 Mo^5 O^{23} + 14\ aq.$
Idem de amonio....................................	$(NH^4)^6 P^2 Mo^5 O^{23}$

Los efectos producidos por estas sustancias son análogos, en general, á los de los molibdatos de amonio y sodio.

2.º *Azúcares.*

a— Alteración de la rotación de la sacarosa por los álcalis y sales.— Muchas experiencias, practicadas especialmente con fines sacarimétricos, han demostrado que producen una disminución de la rotación las siguientes sustancias:

Hidróxidos alcalinos y alcalino-térreos.

Cloruros alcalinos.

Nitratos alcalinos.

Sulfatos alcalinos.

Carbonatos alcalinos.

Fosfatos alcalinos.

Acetatos y citratos alcalinos.

Bórax.

Sulfato de magnesio.

Cloruros alcalino-térreos.

La acción aumenta con la cantidad de estas sustancias que se adicione, y la rotación específica de la sacarosa desciende desde 66°,7 hasta 60°.

Farnsteiner ha estudiado detenidamente la influencia que ejercen los cloruros alcalinos y alcalino-térreos, obteniendo los siguientes resultados:

COMPOSICIÓN DE LAS DISOLUCIONES			Rotación específica
Partes de azúcar.	Partes de agua.	Partes de sales adicionadas.	$[\alpha]_D$
1	3	0,000	+ 66°,60
1	5	0,000	66,67
1	10	0,000	66,75
1	3	1,083 de KCl	63,55
1	5	» »	64,55
1	3	1,004 de $NaCl$	62,47
1	5	» »	63,80
1	3	1,008 de $LiCl$	61,57
1	5	» »	63,18
1	3	1,030 de $BaCl^2$	65,95
1	5	» »	66,10
1	10	»	66,35
1	3	1,096 de $SrCl^2$	64,12
1	5	» »	65,00
1	10	»	65,85
1	3	0,996 de $CaCl^2$	63,52
1	5	» »	64,42
1	3	1,230 de $MgCl^2$	62,17
1	5	» »	63,70
1	10	» »	65,30

La acción de las anteriores sales es tanto más débil cuanto más diluída está la disolución. Se ve también que la disminución del poder rotatorio, que producen iguales cantidades de las diversas sales, es tanto mayor cuanto menos elevado es su peso molecular.

El bórax produce, como las demás sales alcalinas, disminución de la rotación específica de la sacarosa. Muntz comprobó que adicionando á una disolución de 10 gramos de sacarosa en 100 centíme-

tros cúbicos diversas cantidades de bórax, resultan las siguientes rotaciones específicas:

Bórax,	0	0,5	1	2	3	4	5	7,5	gramos.
$[\alpha]_D$	66°,7	65°,9	65°,0	63°,5	62°,5	61°,6	61°,1	60°,5	»

La influencia que ejerce la adición de cantidades cada vez mayores de bórax no puede seguirse, en general, sino entre límites muy próximos. Las detenidas investigaciones de Farnsteiner sobre la acción del cloruro de calcio han demostrado que, á la disminución inicial de la rotación, sigue un aumento de ella cuando la cantidad de cloruro ha llegado á una cierta proporción. A una disolución de 1 parte de sacarosa en 8,643 de agua se adicionaron diversas cantidades de cloruro de calcio, resultando las siguientes rotaciones:

Número de la disolución.	Partes de cloruro de calcio adicionadas.	Rotación específica de la disolución. $[\alpha]_D^{17°,5}$
1	0,000	+ 66°,74
2	0,955	65,41
3	1,719	64,50
4	2,753	63,50
5	2,988	63,41
6	3,646	63,23 *
7	4,195	63,45
8	5,356	65,66
9	5,676	66,35
10	5,987	67,88

El mínimo de la rotación corresponde á la disolución núm. 6; en la 10, la rotación específica de la sacarosa es mayor que en esta sustancia pura.

También se ha observado que con el amoníaco, cuando éste se encuentra en disolución concentrada (16 á 24 por 100 de NH^3), se aumenta la rotación de la sacarosa, mientras que en disolución más diluída produce una muy pequeña disminución, que puede llegar á ser nula (Ost).

b — *Glucosa y cloruro de calcio.* — Aquí se presenta el fenómeno de que la rotación específica aumenta con la adición del cloruro. Rimbach obtuvo los siguientes valores para $[\alpha]_D$:

Tanto por ciento de cloruro de calcio.	Tanto por ciento de glucosa.	Rotación específica de la disolución. — $[\alpha]_D$
0	30	+ 55°,0
0	20	55,4
0	10	55,8
0	5	56,1
10,02	30	55,6
»	20	55,5
»	10	54,8
»	5	54,9
19,94	30	60,7
»	20	60,5
»	10	60,1
»	5	60,4

Las disoluciones con 10 y 5 por 100 de glucosa muestran primero una disminución del poder rotatorio adicionando la cantidad más pequeña del cloruro de calcio.

c — Influencia del bórax sobre los cuerpos del grupo de la manita.— Como se ha consignado anteriormente, el poder rotatorio de la sacarosa disminuye con el bórax; los alcoholes de las glucosas, muestran, por el contrario, aumento de su rotación específica. Este fenómeno fué observado la primera vez por Vignon en la manita. Más tarde comprobó Fischer que se reproducía en las pentitas y hexitas preparadas por él. Muchas de estas combinaciones ofrecen un poder rotatorio pequeñísimo ó nulo en disoluciones acuosas, á pesar de que deberían ser activas, según su constitución, y no representan ninguna forma racémica; pero se presenta el fenómeno de la rotación así que se adiciona bórax á las disoluciones. La magnitud de la rotación que se produce de este modo es la siguiente:

AZÚCARES	Rotación específica sin bórax. — $[\alpha]_D$	Rotación específica con bórax. Azúcar. — *Gr. en 100 cs. cúbicos.*	Bórax. — *Gr. en 100 cs. cúbicos.*	$[\alpha]_D$
l — Arabita..................	0°,00	10,38	7,3	— 4°,8
d — Manita..................	0,00	10,00	12,8	+ 22°,5
d — Idem....................	0,00	3,00	7,4	+ 28,3
l — Idem....................	0,00	3,00	7,4	— 28,3
d — Sorbita..................	— 2,04	9,06	7,3	+ 1,5

AZÚCARES	Rotación específica sin bórax. — $[\alpha]_D$	Rotación específica con bórax.		
		Azúcar. — Gr. en 100 cs. cúbicos..	Bórax. — Gr. en 100 cs. cúbicos.	$[\alpha]_D$
l — Idem.....................	— 2.04	9,06	7,3	— 1,4
d — Talita....................	+ 2,30	10,00	7,3	— 5,5
α — Manoheptita (Perseita)....	— 1,22	8,00	7,3	+ 4,8
α — Glucooctita...............	+ 2,00	10,53	10,0	+ 6,0
β — Metilgalactosida.........	0,00	10,00	10,0	+ 2;6

En la *d*—manita común disuelta en agua no observaron Vignon, Muntz y Aubin ninguna actividad óptica; por el contrario, Bouchardat (*), empleando un tubo de 3 metros de longitud lleno con una disolución cuya concentración era $c = 15$, midió, por medio de un polarimetro de penumbra y luz de sodio, un ángulo de rotación $\alpha_D = -1^0,8'$, del cual se deduce $[\alpha]_D = -0^0,25$. En esas condiciones deben quizá presentar también la polarización rotatoria los otros cuerpos del grupo de la manita disueltos en agua.

La acción química del bórax sobre la manita y demás sustancias del mismo grupo no consiste en la formación de productos sencillos de adición. Es sabido que, no sólo esos azúcares, sino también la glucosa, galactosa, levulosa y aun el glicol y la glicerina, producen disoluciones fuertemente ácidas por la adición de bórax, el cual tiene reacción alcalina, y eso sucede también cuando se añade bicarbonato de sodio. Parece ser que, como en los oxácidos (ácido tártrico), se originan cuerpos de reacción ácida que contienen boro, los cuales, por la acción de dos grupos de hidroxilos sobre una molécula de ácido bórico, contienen el compuesto cíclico

$$\begin{matrix} C - O \\ | \\ C - O \end{matrix}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\begin{matrix} \\ \diagdown \\ \diagup \end{matrix} B - O - H$$ (Van't Hoff) (**).

Si se adiciona á la manita ácido bórico libre, se combinan ambas sustancias en la proporción de 1 : 3 moléculas, como ha deducido Magnanini de la medida de la conductibilidad eléctrica de las disoluciones.

Los azúcares inactivos por constitución no adquieren el poder ro-

(*) Bouchardat: *Comp. rend.*, 80-120.
(**) Van't Hoff: *Lagerung der Atome im Raume,* segunda edición, pág. 113.

tatorio aun adicionándoles bórax, como se ha demostrado para la dulcita (Crossley), xilita (Fischer), adonita (Fischer) y α—glucoheptita (Fischer).

Además del bórax, otros cuerpos tienen también la propiedad de hacer adquirir á la manita la polarización rotatoria. Originan rotación dextrogira: el ácido arsénico, el arseniato neutro de sodio (Vignon) y los tungstatos (Klein); y levogira: los álcalis, carbonatos alcalinos, arseniato ácido de sodio y los óxidos alcalino-térreos.

d — Acción de los molibdatos ácidos de sodio y amonio sobre la manita, sorbita, α—manoheptita (perseita) y ramnosa (isodulcita).— Por lo que se refiere á los tres primeros azúcares, que en disoluciones acuosas poseen una rotación levogira muy débil, ésta no se altera por la acción de los molibdatos neutros; por el contrario, el ácido molibdico libre, asi como los molibdatos ácidos, producen una intensa rotación dextrogira. Gernez ha estudiado el efecto que producen los molibdatos $Na^6Mo^7O^{24} + 22H^2O$ y $(NH^4)^6Mo^7O^{24} + 4H^2O$, adicionándolos en cantidades crecientes (desde $\frac{1}{24}$ hasta $\frac{30}{24}$ de molécula, por 1 molécula del azúcar), hallando que la rotación dextrogira crece hasta un máximo, y después disminuye. La mayor rotación se observa, en la manita, sorbita y manoheptita, cuando la disolución contiene, para 1 peso molecular de esas sustancias, $\frac{6,75}{24} = 0,28$ del peso molecular del molibdato. De los datos de Gernez se deducen las siguientes rotaciones específicas:

AZÚCARES	Cantidad de azúcar en 100 cnts. cúbs. de disolución. — gr.	Temperatura.	Rotación específica de la disolución pura. — $[\alpha]_D$	Rotación específica máxima por la adición de $\frac{6,75}{24}$ de mol. de	
				Molibdato de sodio. — $[\alpha]_D$	Molibdato de amonio. — $[\alpha]_D$
d — Manita..	3,160	17°	— 0°,26	+ 43°,19	+ 43°,19
d — Sorbita..	6,548	17	— 2,04	+ 41.87	+ 41,48
d — Perseita..	7.361 (saturación)	15	— 1,22	+ 48,77	+ 48,90

Algo diferentes son las propiedades de la ramnosa, puesto que tiene rotación levogira inmediatamente después de disuelta en agua, y al cabo de algunas horas se convierte en dextrogira, con un valor

constante que para $c = 6,319$ es $[\alpha]_D^{18^\circ} = +9^\circ,75$. Crece este valor conforme se adiciona molibdato, hasta que la cantidad de esta sal llega hasta $\frac{6,75}{24}$ de su peso molecular por 1 molécula de ramnosa, y permanece ya invariable aunque se continúe la adición de molibdato. La máxima rotación observada fué:

Para el molibdato de sodio............................	$[\alpha]_D^{18^\circ} = +22^\circ,95$.
Idem íd. de amonio....................................	» $= +19,91$.

Falta todavía consignar la causa de que el valor máximo de la rotación corresponda á una cantidad de molibdato que es $\frac{6,75}{24}$ de su peso molecular. Probablemente, como sucede con el bórax, el molibdeno debe entrar á formar parte de la molécula de la ramnosa.

MULTIRROTACIÓN

116. Un cierto número de sustancias activas presenta el fenómeno especial de que el poder rotatorio de una disolución recientemente preparada experimenta con el tiempo un aumento ó una disminución, hasta que, por último, adquiere un valor constante. Dichas sustancias son las siguientes:

1.° Una serie de azúcares.

2.° Ciertos oxácidos y sus lactonas.

3.° Algunos otros cuerpos.

117. 1.° — *Multirrotación de los azúcares.* — En el año 1846 observó Dubrunfaut que la rotación de una disolución acuosa de glucosa preparada á la temperatura ordinaria, disminuye de un modo continuo á medida que transcurre el tiempo hasta llegar á un cierto límite. El mismo fenómeno comprobó Pasteur (*), el año 1850, en la glucosa disuelta en agua que contenía cloruro de sodio, hallando que la rotación inicial es próximamente doble que la rotación constante final. Más tarde hallaron esa misma relación en la glucosa pura Erdmann en 1855 y Dubrunfaut en 1856. La elevada rotación inicial fué designada con el nombre de *birrotación.*

El fenómeno de la rotación regresiva lo observó también Erdmann

(*) Pasteur: *Ann. chim. phys.* [3] — 31-95.

en el azúcar de leche común, y más tarde se descubrió en otras muchas clases de azúcar por Tollens y Fischer. Pero se advirtió al mismo tiempo que la relación entre las rotaciones inicial y final no siempre era de 2 : 1, como en la glucosa, sino que, por ejemplo, en el azúcar de leche es de 1,6 : 1; en la galactosa, 1,46 : 1, y en la xilosa, 4,67 : 1. A consecuencia de esto, Wheeler y Tollens propusieron en 1889 cambiar el antiguo nombre de birrotación por el de *multirrotación*.

En 1880, Schmöger y Erdmann descubrieron que el azúcar de leche, al deshidratarse, se modifica de tal modo que, volviendo á disolverlo en agua, su rotación va creciendo continuamente hasta llegar al valor constante, y el mismo fenómeno ofrece la maltosa. Schmöger le designó con el nombre de *semirrotación*. Parcus y Tollens, más tarde, han adoptado para las dos clases de variaciones temporales de la rotación los nombres de *más rotación* y *menos rotación*.

Tanret realizó en 1895 un progreso en la materia descubriendo que en determinadas especies de azúcar, además de las formas α y β, hasta entonces conocidas, de las cuales la α, de mayor poder rotatorio, se convierte en la β después que se la ha disuelto, puede obtenerse una tercera modificación γ, que en disolución se convierte también gradualmente en la β. Eso sucede en los siguientes cuerpos, cuyas tres formas, con relación á su rotación específica $[\alpha]_D$, se ordenan del modo siguiente: $\alpha > \beta > \gamma$.

Modificaciones........	α inestable.	β estable.	γ inestable.
d — Glucosa......................	$> +105^\circ$	$+52^\circ,5$	$< +22^\circ,5$
d — Galactosa....................	$> +135^\circ$	$+81^\circ$	$< +52^\circ$
Azúcar de leche..................	$> +88^\circ$	$+55^\circ$	$< +36^\circ$

La forma α ofrece el fenómeno de la «más rotación», la γ el de la «menos rotación», y se obtiene disminución de rotación al pasar de la α á la β, y aumento al pasar de la γ á la β.

La ramnosa tiene propiedades diferentes:

Modificaciones..........	α	β	γ
Ramnosa........................	$< -6^\circ$	$+9^\circ$	$> +23^\circ$

Al pasar de α á β hay, primero, disminución de rotación levogira;

después, inactividad, y por último, aumento de rotación dextrogira; mientras que el paso de γ á β va acompañado de decrecimiento de rotación positiva.

La rapidez con la cual se transforma una forma inestable en la estable, aumenta en todas las especies de azúcares con la elevación de la temperatura. A la ordinaria, son precisas de seis á veinticuatro horas para que se opere esa transformación; pero sometiendo el líquido á la ebullición, aquélla está completamente terminada en pocos minutos. Descubrió Dubrunfaut esta particularidad en la glucosa y en la lactosa. Inmediatamente después de operada la disolución en agua de la modificación inestable de un azúcar empieza su transformación, de modo que no es posible medir con exactitud su rotación inicial. Hasta que pueda practicarse la observación polarimétrica se pasan muchos minutos, y se obtienen así en las formas α, dotadas de «más rotación», un valor menor que el verdadoro, y en las γ, un ángulo demasiado grande. Solamente para el producto final de la transformación, que es la forma estable β, es posible efectuar una medida exacta de su rotación específica.

Descripción de los azúcares dotados de multirrotación. — Las observaciones de que vamos á dar cuenta se han practicado todas de modo que las transformaciones se verificaran á la temperatura ordinaria (20°, generalmente). Se determinó primero, inmediatamente después de preparada la disolución, la rotación inicial, y después la final, midiendo el tiempo transcurrido hasta que esta última permaneciera constante. Las rotaciones específicas que se consignan se refieren todas á la raya *D*, y la concentración *c* expresa, como siempre, el número de gramos de azúcar contenido en 100 centímetros cúbicos de la disolución.

d — Arabinosa (2 modificaciones) $C^5H^{10}O^5$.

Modificación α.— Arabinosa común cristalizada.

Modificación β.— Se obtiene disolviendo la anterior en un peso de agua igual al suyo, calentando y precipitando con 20 partes de alcohol absoluto. Es poco estable cristalizada, y se transforma gradualmente en la modificación α (Tanret).

Para $c = 9,73$. — Temperatura, 20°.

α — Rotación inicial, después de 6 minutos....................	+ 156°,7
β — Idem final, después de media hora..............................	+ 104°,6
Disminución................	52°,10

(Parcus y Tollens.)

β — ($c = 13,8$); $[\alpha]_D = + 105°$; ($c = 2,5$); $[\alpha]_D = + 104°$ (Tanret).

Xilosa (2 modificaciones) $C^5H^{10}O^5$.

Modificación α.—Xilosa común.

Modificación β.—Hasta ahora no se ha obtenido pura, sino mezclada con la α. En estado sólido, se transforma en α.

1.ª observación: $c = 10,235$. — Temperatura, 20° (Weeler y Tollens).

α — Rotación inicial, después de 5 minutos..........	+ 85°,9
β — Idem final, después de 5 horas..........	+ 18°,6
Disminución..........	67°,3

2.ª observacion: $c = 11,07$. — Temperatura, 20° (Parcus y Tollens).

α — Rotación inicial, después de 4 y medio minutos..........	+ 78°,6
β — Idem final, después de 2 y media horas..........	+ 19°,2
Disminución..........	59°,4

d— Glucosa (3 modificaciones) $C^6H^{12}O^6$.

Modificación α.— Glucosa común que cristaliza en las disoluciones acuosas como hidrato ($C^6H^{12}O^6 + H^2O$), y á la temperatura de 30 á 35°, ó en disoluciones alcohólicas, como glucosa anhidra. Inmediatamente después de la disolución de la glucosa anhidra, $[\alpha]_D > + 105°$, y después decrece la rotación específica al transformarse en la modificación β hasta + 52°,5.

Modificación β.—Después de evaporar la disolución de la glucosa α, queda la β como una masa amorfa higroscópica. Para prepararla en estado cristalino se evapora aquella disolución en el baño maría, agitando continuamente el líquido; el residuo seco obtenido á la temperatura de 98° se disuelve en la mitad de su peso de agua fría, y se adiciona una gran cantidad de alcohol á 0° de temperatura. También puede obtenerse fundiendo la glucosa α y echando en el líquido, cuando su temperatura ha descendido á 100°, algunos cristales de glucosa β. Se disuelve á la temperatura de 19° en la mitad de su peso de agua, y la disolución posee la rotación constante de + 52°,5 (referida

á $C^6H^{12}O^6$). Al evaporar esta disolución acuosa se obtiene nuevamente la glucosa α, en forma cristalina; pero las aguas madres conservan la rotación de β.

Modificación γ.—Se produce cuando se evapora una disolución concentrada de glucosa α, y se somete el residuo durante muchas horas á la temperatura de 110°. La masa, que se compone de las glucosas β y γ, se disuelve en seguida en igual peso de agua adicionando una gran cantidad de alcohol absoluto, con lo cual se precipita primero γ, cuya modificación es también la que primero cristaliza en las disoluciones alcohólicas. A la temperatura de 19° necesita $^3/_4$ de su peso de agua para disolverse. Al principio posee la rotación de + 22°,5 (referida á $C^6H^{12}O^6$), y ésta sube gradualmente hasta + 52°,5 al efectuarse la completa transformación en β (Tanret).

Las tres formas poseen el mismo punto de congelación.

Transformación de α en β:

1.ª observación: $c = 9,097$. — Temperatura, 20° (Parcus y Tollens).

α — Rotación inicial, después de 5 y medio minutos............	+ 105°,2
β — Idem final, después de 6 horas..............................	+ 52°
Disminución..............	52°,7

2.ª observación: $c = 5,526$. — Temperatura, 20° (Parcus y Tollens).

α — Rotación inicial, después de 7 minutos........................	+ 104°,3
β — Idem final, después de 7 horas..............................	+ 52°,6
Disminución..............	51°,7

Transformación de γ en β (Tanret):

γ — Rotación inicial..	+ 22°,5
β — Idem final..	+ 52°,5
Aumento..................	30°,0

d— Glucosa y cloruro de sodio (2 modificaciones) $2C^6H^{12}O^6 + NaCl$.

1.ª observación: $c = 10,46$, conteniendo 0,90 de glucosa (Trey).

Rotación inicial, después de 15 minutos (referida á la glucosa)...	+ 99°,4
Idem final, después de 24 horas..................................	+ 50°,3
Disminución..............	49°,1

l— Glucosa oxima (2 modificaciones) $C^6H^{12}O^5 : NOH$.
1.ª observación: $c = 9{,}648$ (Jacobi).

Rotación inicial, después de 15 minutos..........................	— 5°,1
Idem final, después de 18 horas..................................	— 2°,2
Disminución..............	3°,2

l— Glucosa fenilhidrazona (2 modificacianes) $C^6H^{12}O^5 . N^2H . C^6H^5$
1.ª observación: $c = 10$ (Jacobi).

Rotación inicial, después de 10 minutos..........................	— 15°,3
Idem final, después de 12 á 15 horas.............................	— 46°,9
Aumento..................	31°,6

l— Glucosa (2 modificaciones) $C^6H^{12}O^6$.
1.ª observación: $c = 4{,}179$ (Fischer).

Rotación inicial, después de 7 minutos...........................	— 94°,5
Idem final, después de 7 horas...................................	— 51°,4
Disminución..............	43°,1

d— Galactosa (3 modificaciones) $C^6H^{12}O^6$.

Modificación α.—La galactosa común cristalizada.

Modificación β.—Se obtiene disolviendo α en 1 ½ á 2 partes de agua á 100°; el líquido se vierte, agitando coutinuamente, en 8 veces, su volumen de alcohol, con lo cual se origina un precipitado cristalino. La trausformación de α en β no se efectúa completamente, sino en disoluciones concentradas. Se disuelve β en 1,57 partes de agua á la temperatura de 22°. Al cristalizar en sus disoluciones acuosas, se produce otra vez α.

Modificación γ.—Se obtiene cuando se calienta algunos minutos en el baño maría una disolución de 12 gr. de galactosa α en 30 de agua, á la cual se adiciona 0,03 gr. de fosfato de sodio y una

gota de ácido sulfúrico diluído. Después de enfriado el liquido, se añaden poco á poco 240 cents. cúbicos de alcohol absoluto. Después de repetir varias veces la operación, la rotación de la sustancia obtenida, que probablemente no está todavía en estado de completa pureza, desciende hasta 52°,25. En disolución acuosa se transforma en β, al cabo de dos horas, á la temperatura ordinaria, mientras que la modificación α emplea en la misma transformación un tiempo tres veces mayor (Tanret).

Transformación de α en β:

1.ª observación: $c = 10$ (Parcus y Tollens).

α — Rotación inicial, después de 7 minutos		+ 117°,4
β — Idem final, después de 6 horas		+ 80°,3
Disminución		37°,1

2.ª observación (Tanret):

α — Rotación inicial		+ 135°,0
β — Idem final	+ 85°,3	+ 81°,6
Disminución		53°,4

Transformación de γ en β:

1.ª observación (Tanret).

γ — Rotación inicial, después de 5 minutos	+ 52°,3
β — Idem final	+ 81°,6
Aumento	29°,3

d— *Galactosaoxima (2 modificaciones)* $C^6 H^{12} O^5 . NOH$.

1.ª observación: $c = 5,217$ (Jacobi).

Rotación inicial, después de 10 minutos	+ 20°,6
Idem final, después de 20 horas	+ 14°,5
Disminución	6°,1

Manosaoxima (2 modificaciones) $C^6 H^{12} O^5 . NOH$.

1.ª observación: $c = 4,875$ (Jacobi).

Rotación inicial, después de 10 minutos	+ 7°,5
Idem final, después de 6 horas	+ 3°,2
Disminución	4°,3

l — Levulosa (2 modificaciones) $C^6H^{12}O^6$.

1.ª observación: $c = 10$.—Temperatura, 20° (Parcus y Tollens).

Rotación inicial, después de 6 minutos	— 104°,0
Idem final, después de 20 á 25 minutos	— 92°,3
Disminución	11°,7

La rotación final es:

Según Jungsfleisch y Grimbert	— 90°,2
Según Hönig y Jesser	— 90°,7

Ramnosa (isodulcita) $C^6H^{12}O^5$.
Hidrato (3 modificaciones) $C^6H^{14}O^6$.

Modificación α.—Ramnosa común, cristalizada en las disoluciones acuosas. El hidrato disuelto en agua tiene la rotación inicial de — 5° á — 7° (referida á $C^6H^{12}O^5$); disminuye aquélla por la transformación en la modificación β, y después se convierte en dextrogira, creciendo hasta + 10°.

Modificación β. — Para su preparación se disuelve una parte de α en $\frac{1}{2}$ de agua hirviendo, y se adicionan 5 partes de alcohol absoluto y otras 5 de éter. El primer precipitado cristalino es de ramnosa α; se separa ésta y se añade una nueva cantidad de éter, con lo cual se precipita la modificación β, á la cual está mezclada, sin embargo, algo de la γ, de poder rotatorio más pequeño. Cristaliza la ramnosa — β, con media molécula de agua, en finas agujas; absorbe agua del aire húmedo, y se transforma asi en la modificación α. En disolución acuosa tiene la rotación constante de + 9°,1 á + 10°,1 y aun 12°,7 (referida á $C^6H^{12}O^6$) (Tanret).

Modificación γ.—Se origina de la ramnosa β desecando ésta primero y calentándola después á 90° durante muchas horas. Si cristaliza, se transforma en la modificación α. Al principio, su rotación es de + 22°,8 y después disminuye gradualmente hasta

llegar á ser de + 10° al transformarse en la modificación β (Tanret).

Transformación de α en β:

Hidrato disuelto en agua.—Las rotaciones se refieren á $C^6H^{12}O^5$.

1.ª observación: $c = 10$.—Temperatura, 20° (Schnelle y Tollens).

α — Rotación inicial, después de 5 y medio minutos......	hasta	— 5°,0
β — Idem final, después de 66 minutos........................		+ 9°,4
Disminución..............		14°,4

2.ª observación: $c = 9{,}08$.—Temperatura ordinaria (Tanret).

α — Rotación inicial, después de 1 minuto......................	— 5°,6
β — Idem final, después de 1 hora............................	+ 9°,2
Disminución..............	14°,8

3.ª observación: $c = 5$ y 10.—Temperatura, 13°,5 (Tanret).

α — Rotación inicial, después de 10 y medio minutos............	— 7°,1
β — Idem final, después de 1 hora..............................	+ 9°,1
Disminución..............	16°,2

La ramnosa anhidra disuelta en agua ($c = 9{,}5$) posee la rotación constante de + 8°,7 (modificación β) (Jacobi).

Transformación de γ en β:

γ — Rotación inicial....................................	+ 22°,8
β — Idem final, después de media hora..........................	+ 10°,1
Disminución..............	12°,7

Las rotaciones varían empleando el alcohol como disolvente (Jacobi).

Este autor obtuvo con el alcohol los siguientes resultados:

1.ª observación.—Hidrato disuelto en alcohol, $c = 7{,}67$.

Rotación inicial, después de 15 minutos (referida á $C^6H^{12}O^5$).....	— 12°,6
Idem final, después de 24 horas..............................	— 10°,0
Disminución..............	2°,6

2.ª observación. — Anhidrido disuelto en alcohol, $c = 7,5$.

Rotación inicial, después de 5 minutos........................	+ 3°,4
Idem final, después de 24 horas..................................	— 9°,0
Disminución..............	12°,4

Con respecto á la causa de que la rotación de la ramnosa hidratada y anhidra sea de distinto signo empleando como disolvente el alcohol en vez del agua, véase lo que se dijo en el párrafo 109.

Ramnosa oxima (2 modificaciones) $C^6H^{12}O^5 . NOH$.

1.ª observación: $c = 9,863$. — Temperatura ordinaria (Jacobi).

Rotación inicial, después de 10 minutos........................	+ 6°,1
Idem final, después de 20 horas..................................	+ 13°,6
Aumento.................	7°,5

Fucosa (2 modificaciones) $C^6H^{12}O^5$.

1.ª observación: $c = 6,916$. — Temperatura, 20° (Günther y Tollens).

Rotación inicial, después de 11 minutos........................	— 111°,8
Idem final, después de 2 horas..................................	— 77°,0
Disminución..............	34°,8

Ramnohexosa (2 modificaciones) $C^7H^{14}O^6$.

1.ª observación: $c = 10$. — Temperatura, 20° (Fischer y Piloty).

Rotación inicial, después de media hora........................	— 82°,9
Idem final, después de 12 horas..................................	— 61°,4
Disminución..............	21°,5

d— Manoheptosa (2 modificaciones) $C^7H^{14}O^7$.

1.ª observación: $c = 10,14$. — Temperatura ordinaria (Fischer y Passmore).

Rotación inicial, después de 10 minutos........................	+ 85°,1
Idem final, después de 24 horas..................................	+ 68°,6
Disminución..............	16°,5

α— Glucoheptosa (2 modificaciones) $C^7H^{14}O^7$.

1.ª observación: $c < 10$. — Temperatura, 20° (Fischer).

Rotación inicial, después de 15 minutos	— 25°,0
Idem final, después de algunas horas	— 19°,7
Disminución	5°,3

α— Glucooctosa (2 modificaciones) $C^8H^{16}O^8+2H^2O$.

1.ª observación: $c=6{,}637$.—Disolución á la temperatura de 50°, enfriada después (Fischer).

Rotación inicial	— 61°,1
Idem final, después de 6 horas	— 43°,9
Disminución	17°,5

Lactosa (azúcar de leche) (3 modificaciones) $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Modificación α.—Azúcar de leche cristalizado común ($C^{12}H^{22}O^{11}+$ $+H^2O$).—Posee la rotación inicial de $+87°$ (anhidro), y se transforma en disolución acuosa en la modificación β (Erdmann y Schmöger).

Modificación β.—Se obtiene de α y γ. Las disoluciones concentradas de esas sustancias, previamente calentadas y adicionadas con 3 ó 4 partes de alcohol absoluto, depositan cristales de $C^{12}H^{22}O^{11}+\frac{1}{2}H^2O$ (Tanret). Posee el poder rotatorio constante de 55°,3, referido á la sustancia anhidra.

Modificación γ.—Se produce: 1.°, por evaporación rápida de una disolución de 2 á 3 gramos de lactosa—α en 10 centímetros cúbicos de agua en una cápsula de porcelana, al baño maría, y desecación á 98° del residuo hasta pérdida completa del agua de cristalización (Schmöger); 2.°, haciendo hervir rápidamente, en un recipiente metálico, una disolución de azúcar de leche común, con lo cual todo el líquido se solidifica repentinamente en una masa porosa, compuesta de pequeños cristales de lactosa anhidra. Por repetidas cristalizaciones en disoluciones alcohólicas puede obtenerse en estado de pureza (Tanret). Rotación inicial $+36°{,}2$, que aumenta hasta llegar á la de la modificación β.

Las tres modificaciones poseen el mismo punto de congelación.

Si el azúcar de leche común pulverizado se deseca á 130°, el residuo ofrece el mismo poder rotatorio que la modificación α.

Transformación de α en β:

1.ª observación: $c=7{,}5$ (hidrato).—Temperatura, 20° (Schmöger).

	Calculada para	
	$C^{12}H^{24}O^{12}$	$C^{12}H^{22}O^{11}$
α — Rotación inicial, después de 4 minutos	+ 84°,0	+ 88°,4
β — Idem final, después de 6 horas	+ 52°,5	+ 55°,3
Disminución	31°,5	33°,1

2.ª observación: $c = 4{,}841$ (hidrato).—Temperatura, 20° (Parcus y Tollens).

α — Rotación inicial, después de 8 minutos	+ 82°,9	+ 87°,3
β — Idem final, después de 24 horas	+ 52°,5	+ 55°,3
Disminución.............	30°,4	32°,0

Transformación de γ en β:

1.ª observación: $c = 7{,}07$; $7{,}72$.—Temperatura ordinaria (Schmöger).

γ — Rotación inicial...........................	+ 34°,4	+ 36°,2
β — Idem final, después de 24 horas	+ 52°,45	+ 55°,2
Aumento	18°,05	19°,0

Maltosa (2 modificaciones) $C^{12}H^{22}O^{11}$.—*Hidrato* $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

1.ª observación: $c = 14$ á 19 (maltosa anhidra).—Temperatura, 15° Meissl).

Rotación inicial, después de 4 minutos (para $C^{12}H^{22}O^{11}$)	+ 122°,0 á + 124°,8
Idem final, después de 12 horas......................	+ 138°,3
Aumento..............	13°,5

2.ª observación: $c = 9{,}2$ á $9{,}8$ (maltosa anhidra).—Temperatura, 20° (Parcus y Tollens).

Rotación inicial, después de 6 á 12 minutos..........	+ 118,°8 á + 121°,0
Idem final, después de 5 á 9 horas...................	+ 136°,8 á + 137°,0
Aumento..............	160°,0

118. *Velocidad de la marcha regresiva de la rotación.*—Supongamos una sustancia que se transforma en otra gradualmente, y tomemos de ella un peso A; al cabo del tiempo t se habrá formado una cantidad x de la segunda, y la velocidad de la reacción, en un momento dado, es proporcional á la cantidad $(A - x)$ de sustancia no trans-

formada que existe en ese momento. Llamando C al coeficiente de proporcionalidad, podrá escribirse:

Velocidad de la reacción $= \frac{dx}{dt} = (A - x)\,C$, que es la fórmula de Wilhelmy para determinar la velocidad de una reacción de primer grado. El valor de C, que se denomina también *coeficiente de velocidad de la reacción*, puede hallarse en función de A, $(A - x)$ y t del modo siguiente:

$$\frac{dx}{dt} = (A - x)\,C, \quad \frac{dx}{A - x} = C\,.\,dt,$$

siendo

$$dx = -\,d\,(A - x),$$

$$-\frac{d\,(A - x)}{A - x} = C\,.\,dt, \quad \frac{d(A - x)}{A - x} = -\,C\,.\,dt, \; d\log(A - x) = -\,C\,.\,dt$$

Integrando esta última expresión:

$$\log\,(A - x) = -\,C t + \text{constante},$$

y restando los dos miembros de $\log A$:

$$\log A - \log(A - x) = \log A + C\,.\,t - \text{constante}.$$

Si esta última constante arbitraria la hacemos igual á $\log A$:

$$\log\,.\,\frac{A}{A - x} = C\,.\,t, \quad C = \frac{1}{t}\log\frac{A}{A - x}. \qquad (87)$$

Hallado el coeficiente C para una reacción determinada, puede calcularse la cantidad x de sustancia transformada en cualquier tiempo t, para lo cual es preciso despejar x en la fórmula (87).

Siendo e la base de los logaritmos neperianos, la fórmula (87) podrá escribirse ási:

$$C\,.\,t = \log\frac{A}{A - x}, \quad \frac{A}{A - x} = e^{C\,.\,t}, \quad A = Ae^{C\,.\,t} - xe^{Ct},$$

$$x = \frac{Ae^{C\,.\,t}}{e^{C\,.\,t}} - \frac{A}{e^{C\,.\,t}} = A\left(1 - e^{-C\,.\,t}\right).$$

Urech fué el primero que demostró que la fórmula de Wilhelmy expresa también la marcha del decrecimiento de la rotación en la lactosa y glucosa. Nuevas y detenidas investigaciones referentes á la glucosa han sido practicadas por Levy (*) y por Trey (**). Considerando que la rotación inicial no es una magnitud que pueda determinarse con exactitud, el primer autor ha modificado la fórmula (87) en la siguiente forma:

$$C = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \left(\frac{\beta_1 - \varphi}{\beta_2 - \varphi} \right); \qquad (88)$$

en la cual β_1, β_2 representan las rotaciones en los tiempos t_1, t_2, y φ la rotación final constante.

Se citan como ejemplo las siguientes experiencias de Levy sobre la glucosa:

DISOLUCIÓN ACUOSA DE GLUCOSA ANHIDRA

$d_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{,}0114$, $p = 3{,}502$, temperatura, 20°,5 á 20°,9.

Tiempo después de la disolución. — *Minutos.*	Ángulo de rotación medido para $l = 8$ *dm.*	$t_2 - t_1$	Temperatura.	Coeficiente C. — (Fórmula 88.)
$t_1 = 25$	$\beta_1 = 27°,865$	0	20°,9	....
$t_2 = 30$	$\beta_2 = 27{,}060$	5	20,9	0,00649
» = 35	» = 26,159	10	20,9	0,00719
» = 40	» = 25,637	15	20,8	0,00644
» = 45	» = 24,927	20	20,7	0,00662
» = 50	» = 24,369	25	20,6	0,00652
» = 55	» = 23,895	30	20,5	0,00636
» = 60	» = 23,166	35	20,5	0,00677
» = 65	» = 22,797	40	20,5	0,00656
» = 70	» = 22,171	45	20,5	0,00687
» = 75	» = 21,837	50	20,5	0,00674
» = 80	» = 21,470	55	20,5	0,00671
» = 85	» = 21,088	60	20,5	0,00675
24 horas	$\varphi = 16{,}692$	Promedio.....		0,00662

De 15 series de observaciones practicadas por Levy á la tempera-

(*) Levy: *Z. phys. Ch.*, 17-301 (1895).
(**) Trey: *Z. phys. Ch.*, 18-193; 22-424.

tura de 20°, próximamente, se deduce que, para cantidades de glucosa de 1 á 5 por 100, el coeficiente *C* es independiente de la concentración. Elevándose la temperatura, aumenta el valor de *C*, el cual es:

A la temperatura de 20°,10	*C* = 0,00610
Idem íd. de 20°,25	» = 0,00637

119. *Influencia que ejercen algunas sustancias sobre la velocidad del cambio de rotación.* — La velocidad de la trausformación de la modificación α glucosa en la β puede aumentarse ó disminuirse por la presencia de ciertos cuerpos, como los ácidos, álcalis y sales; su acción parece tener el carácter catalítico. Numerosas investigaciones de Levy y de Trey sobre el particular han proporcionado los siguientes resultados:

a) Sustancias aceleratrices.

Acidos.— Su influencia fué comprobada por Erdmann en el azúcar de leche. Según Levy, adquiere en la glucosa el coeficiente de velocidad *C* (fórmula 88), los valores siguientes, cuando se usan como disolventes ácidos muy diluidos que contengan en 1 litro $\frac{1}{10}$ de molécula-gramo:

DISOLVENTES	*C*	Temperatura.	Aceleración relativa que se produce.
Agua	0,00610	20°,1	....
»	0,00637	20,25	....
Acido clorhídrico	0,02300	20,25	100
Idem nítrico	0,02283	20,1	98,99
Idem tricloroacético	0,02225	20,25	96,67
Idem sulfúrico	0,01886	20,0	71,95
Idem dicloroacético	0,01670	20,2	62,41
Idem monocloroacético	0,01004	20,25	17,25
Idem acético	0,00716	20,2	4,70
Idem propiónico	0,00636	19,8	1,63

Según la magnitud de su influencia aceleratriz, se clasifican los anteriores ácidos en el mismo orden que el de los coeficientes de afinidad respectivos, determinados por la conductibilidad eléctrica, la catálisis del acetato de metilo ó la inversión del azúcar de caña.

A los mismos resultados llegó Trey en sus estudios sobre la influencia de los ácidos clorhídrico, sulfúrico, oxálico y cacodílico. Por el contrario, observó que los ácidos acético y propiónico ejercen una acción retardatriz. Las magnitudes del coeficiente *C* crecen con la concentración de los ácidos. Empleando $\frac{1}{50}$ de ácido clorhídrico normal, por ejemplo, $C = 0{,}00971$.

Bases. — Estas producen una enorme aceleración en todos los azúcares; de modo que por su adición se llega á la rotación final al cabo de pocos minutos, ó casi instantáneamente. Comprobó esta circunstancia Urech en sus experiencias relativas á la influencia del amoniaco sobre el azúcar de leche, observando que la rotación descendía de su valor final con el transcurso del tiempo; lo que no puede atribuirse sino á una alteración química del azúcar.

La acción del amoníaco sobre diversos azúcares ha sido estudiada detenidamente por Schulze y Tollens. Advirtieron que, empleando 0,1 por 100 de amoníaco, se llega á la rotación final, al cabo de 5 á 9 minutos, en la glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa, ramnosa, levulosa y azúcar de leche ordinario. También en la γ — lactosa y en la maltosa sucede lo mismo. Si el amoníaco es más concentrado, la rotación específica sigue disminuyendo con el transcurso del tiempo. Schulze y Tollens observaron las siguientes alteraciones:

XILOSA			HIDRATO DE MALTOSA		
DISOLVENTE		$[\alpha]_D$	DISOLVENTE		$[\alpha]_D$
Agua		+ 18°,7	Agua		+ 130°
Amoniaco de 20,4 por 100 $d = 0{,}924$	Después de 10 minutos	+ 14,8	Amoniaco de 20,4 por 100	Después de 10 minutos	+ 126,1
	Idem de 1 día	+ 11,0		Idem de 7 y media horas	+ 123,9
	Idem de 3 días	+ 5,7		Idem de 1 día	+ 118,1
	Idem de 5 días	— 5,9			

En una disolución que contenía 2,25 gr. de glucosa anhidra y 0,085 NH^3 en 100 centímetros cúbicos, encontró Trey:

Después de 15 minutos	$[\alpha]_D = + 52°{,}2$ normal.
Idem de 24 horas	» $= + 49{,}6$
Idem de 65 días	» $= + 44{,}9$ »

De igual modo obran los hidratos alcalinos. Con la adición de $\frac{1}{200}$ de disolución normal de potasa, adquiere la glucosa casi repentinamente su rotación final; con mayor cantidad de potasa se opera una disminución constante de la rotación, con el transcurso del tiempo, que llega á ser negativa. Trey determinó las siguientes rotaciones específicas en una disolución que contenía 2,25 de glucosa y 0,2 de hidróxido de sodio en 100 centímetros cúbicos:

Después de 15 minutos............................	$[\alpha]_D = + 52^{\circ},7$	normal
Idem de 24 horas................................	» $= + 36,7$	»
Idem de 48 horas................................	» $= + 26,0$	»
Idem de 34 días.................................	» $= + 15,1$	»
Idem de 65 días.................................	» $= - 0,4$	»

Aquí se producen alteraciones químicas de la glucosa.

Como han comprobado Lobry de Bruyn y Alberda van Ekenstein (*), las cantidades pequeñas de álcalis, que no ejercen sino *acción de presencia,* pueden determinar una transformación mutua de la glucosa, levulosa y manosa.

Solamente con bases muy débiles puede seguirse la marcha regresiva del poder rotatorio. Esto ha conseguido Levy en una disolución de glucosa adicionada con urea, por medio de la cual determinó los siguientes valores del coeficiente de velocidad C, fórmula (88):

Cantidad de urea........	10 por 100	$C = 0,00833$	á la temperatura de $20^{\circ},2$
	5 por 100	$C = 0,00749$	á la temperatura de $20^{\circ},0$

Estas cifras son muy poco mayores que las consignadas antes para el agua pura.

Sales. — Estas obran, con la única excepción del cloruro de sodio, como sustancias aceleratrices, con respecto á la glucosa.

Sales de reacción alcalina. — Producen, después de pocos minutos, la rotación final normal. Este es el caso con el carbonato de sodio, el cual, aun al cabo de mucho tiempo, no produce disminución de la rotación final. El cianuro de potasio, por el contrario, disminuye la rotación normal de un modo considerable (Trey).

Sales neutras. — La acción de estas sales es más lenta que las anteriores; de modo que hay tiempo para medir las rotaciones sucesi-

(*) Lobry de Bruyn y Alberda van Ekenstein: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas,* 14-156-203.

vas hasta llegar á la final. Levy ha determinado los coeficientes de velocidad C para la glucosa en presencia de las siguientes sales:

		C	Temperatura.
Agua pura		0,00610	20°,1
Sulfato de sodio anhidro	10 por 100	0,00844	20,0
	5 por 100	0,00800	20,2
Acetato de sodio	10 por 100	0,03897	20,1

La influencia de las anteriores sales, según Levy, consiste en que se forma hidróxido de sodio por hidrolisis parcial, el cual tiene acción aceleratriz. En el acetato de sodio se verifica el proceso hidrolítico con mayor intensidad que en el sulfato, y se explica así su mayor acción.

Trey ha estudiado los efectos de las siguientes sales:

Bicarbonato de sodio. — Sulfocianuro de amonio. — Cloruro de aluminio. — Nitrato de potasio. — Cloruro de bario. — Ioduro de cadmio. — Ioduro de potasio. — Cloruro de magnesio. — Acetato de plomo. — Cloruro de amonio. — Sulfato de magnesio. — Bicloruro de mercurio.

Descubrió, por último, Trey que el sulfato de sodio disminuye la acción aceleratriz del ácido sulfúrico sobre la glucosa.

b) Sustancias retardatrices.

Cloruro de sodio. — La acción de esta sal, diferente de la de todas las demás, fué descubierta por Levy, el cual halló los siguientes valores para C, que son menores que para el agua:

DISOLUCIÓN DE GLUCOSA	C	Temperatura aproximada.
En agua pura	0,00610	20°,1
En agua con 10 por 100 de cloruro de sodio	0,00533	20,0
En agua con 5 por 100 de ídem de íd	0,00586	20,2

Trey comprobó la influencia retardatriz del cloruro de sodio por medio de los siguientes resultados de sus observaciones:

En 100 centímetros cúbicos...	Cantidades de glucosa....	2,250		9,00			
	Idem de cloruro de sodio..	0	0,2925	0	0,2925	0,585	1,170
Tiempo, 5 minutos		102°,7	......	100°,0	......	......	......
» 15 »		95,6	96,0	94,2	96,8	97,3	97,1
» 25 »		87,3	90,0	86,4	89,6	89,9	89,7
» 35 »		82,2	84,4	80,2	83,2	83,7	83,3
» 45 »		78,2	80,4	74,6	77,9	78,5	78,1
» 55 »		74,4	76,7	69,9	73,1	73,2	73,6
» 65 »		72,2	74,9	66,2	69,4	69,6	70,7
» ∞ »		50,7	51,1	50,8	51,1	51,7	52,2

La presencia del cloruro de sodio determina mayor lentitud en la disminución de la rotación específica de la glucosa que cuando ésta se disuelve en agua pura. Las diversas cantidades de sal no ejercen influencia de consideración.

Hasta ahora no hay ninguna explicación sobre la acción especial del cloruro de sodio.

Alcoholes y otras sustancias orgánicas. — Para el coeficiente C encontró Levy valores más pequeños que los correspondientes al agua pura en disoluciones de glucosa en mezclas de alcohol etílico y agua:

			Temperatura
Agua		$C = 0{,}00610$	20°,1
Por cada litro de agua	$\frac{1}{10}$ de molécula gr. de alcohol.	» $= 0{,}00555$	» 20,0
	$\frac{1}{5}$ de ídem íd. de íd	» $= 0{,}00521$	» 20,0
	1 ídem íd. de ídem	» $= 0{,}00510$	20,1

En alcohol metílico mezclado con agua, cuya influencia retardatriz observó ya Dubrunfaut, la disminución de la rotación es más rápida que con el alcohol etílico.

Las disoluciones de glucosa en alcohol metílico puro muestran también la multirrotación, y la disminución del poder rotatorio puede hacerse más lenta adicionando otras sustancias orgánicas. Trey determinó los coeficientes de velocidad C para las siguientes disoluciones:

En 100 centímetros cúbicos de la disolución en alcohol metílico	C
1,0775 gr. de glucosa	1,95
1,0210 ídem de íd. + 0,1525 gr. de fenol	2,51

0,9615 ídem de íd. + 0,1513 íd. de naftalina	....	1,77
0,8504 ídem de íd. + 0,2725 íd. de difenilamina	....	1,11
0,8195 ídem de íd. + 0,3072 íd. de succinamida	....	0,85

También producen acción retardatriz la acetona y el azúcar de caña (Trey).

119. *Causas de la multirrotación de los diversos azúcares.* — Se han emitido sobre el particular las siguientes hipótesis:

a. El cambio de la rotación puede ser debido á que en las disoluciones de los azúcares dotadas de multirrotación, recientemente preparadas, existen grupos de moléculas químicas (moléculas cristalinas), dotados de poder rotatorio á causa de su estructura asimétrica, los cuales se subdividen gradualmente en las moléculas componentes de rotación menor (Landolt, Přibram, Hammerschmidt, Wirouboff). El método crioscópico no puede revelar la existencia de tales grupos de moléculas, puesto que éstos no existen en las disoluciones diluídas, que son las únicas á que aquel método puede aplicarse.

b. En la glucosa hidratada ó anhidra, que en disolución ofrece el fenómeno de la birrotación, el decrecimiento de la rotación puede ser atribuído á la absorción ó eliminación del agua. Esta opinión, emitida hace mucho tiempo por Erdmann y Béchamp, y abandonada luego por ellos, ha vuelto á estar en boga recientemente. Fischer cree que la glucosa anhidra se disuelve primero como $C^6H^{12}O^6$ (elevada rotación) y se convierte gradualmente en el hidrato $C^6H^{14}O^7$ (baja rotación). En favor de esta hipótesis existe la circunstancia, según Jacobi, de que en la disolución de glucosa anhidra se produce más rápidamente la fenilhidrazona que en la dotada de menor rotación. Por el contrario, admite Tollens que la glucosa anhidra disuelta se convierte rápidamente en la hidratada (elevada rotación), puesto que hay producción de calor, y que gradualmente vuelve aquélla á transformarse en la anhidra (baja rotación). Tal proceso químico no es, sin embargo, posible, con arreglo á los principios de la termodinámica. En la glucosa hidratada, que se disuelve sin producción de calor, debería atribuirse igualmente la elevada rotación inicial á la sustancia inalterada, y su disminución, á la formación de la glucosa anhidra.

Arrhenius, así como Brown y Morris, hallaron que las disoluciones de glucosa que muestran la birrotación, y las que ofrecen unirrotación, ofrecen las mismas propiedades crioscópicas. Pero esta

observación no resuelve nada respecto á si las disoluciones contienen la glucosa hidratada ó la anhidra, porque las diferencias de sus puntos de congelación son tan pequeñas que quedan comprendidas dentro de los límites de los errores de observación.

c. El desigual poder rotatorio de los azúcares dotados de multirrotación pertenece á *diversas modificaciones isómeras* que se tranforman unas en otras en las disoluciones acuosas. Esta opinión fué ya emitida el año 1856 por Erdmann, Dubrunfaut y Béchamp, suponiendo que una de esas modificaciones aparece cristalizada y las otras dos son amorfas. Desde entonces ha conseguido Tanret en muchas especies de azúcares obtener dos de las modificaciones de desigual poder rotatorio, ó las tres, en estado cristalino, y demostrar la igualdad de su peso molecular y su transformación mutua. Falta ahora solamente averiguar la constitución de tales isómeros, y respecto á este particular, ha advertido Van't Hoff (*) que podría servir de punto de partida la analogía que existe entre los azúcares y los ácidos susceptibles de formar lactonas, los cuales presentan también la multirrotación, como los ácidos arabónico, glucónico, sacárico, etc. En este último, el aumento de rotación que experimenta así que se disuelve en agua, consiste en su transformación en lactona, que es un compuesto cíclico. Por el contrario, al transformarse la lactona en el ácido, se produce disminución de la rotación.

Así, de las dos modificaciones de la xilosa, la dotada de mayor poder rotatorio podría tener la fórmula cíclica:

$$\underbrace{CH^2OH - CH - (CH.OH)^2 - CH}_{O}.OH,$$

y su transformación en la de menor rotación se explica por la nueva disposición de los átomos:

$$CH^2OH - (CH.OH)^3 - CHO.$$

Además, Lippmann (**), Lobry de Bruyn y Alberdá van Ekenstein han hecho notar, con respecto á las tres modificaciones de la glucosa, que, admitiendo una constitución análoga á la del óxido de

(*) Van't Hoff: *Lagerung der Atome im Raume.* — 2 Aufl. — 1894. — página 111.

(**) E. v. Lippmann: *Chemie der Zuckerarten,* 130, 990, 992 (1895).

etileno, son posibles dos formas estéreo-isómeras, y que además puede presentarse la tercera con la estructura del aldehído.

Aunque tropieza todavía con muchas dificultades el averiguar la constitución de las tres formas de la glucosa, puede establecerse desde luego el principio de que *la causa de la multirrotación de las diversas especies de azúcares reside en la transformación de unas modificaciones isómeras en otras.*

120. 2.º — *Multirrotación de los oxácidos y de sus lactonas.* —En el año 1873 observó Wislicenus que el poder rotatorio del *d*—ácido láctico cambia paulatinamente en sus disoluciones acuosas á la temperatura ordinaria, y halló la razón de ello en la lenta hidratación de sus moléculas en el seno del liquido. El mismo fenómeno ofrecen, según Tollens, otros oxácidos, como el sacárico, glucónico, ramnónico, etc., así como sus correspondientes lactonas. Estas últimas poseen un poder rotatorio notablemente mayor que el de los ácidos de que proceden, y si se disuelven en agua, la rotación disminuye de un modo continuo hasta llegar á un límite determinado. Si, por el contrario, se preparan disoluciones de los ácidos por medio de sales de los mismos y adición de ácido clorhídrico, se observa aumento de la rotación hasta alcanzar la rotación final de las lactonas.

La causa de esos fenómenos es que, lo mismo los ácidos que sus lactonas, experimentan en las disoluciones acuosas una transformación mutua parcial, que se verifica lentamente y dura hasta que se establece un estado de equilibrio por existir en el líquido determinadas cantidades de ambas sustancias. La proporción entre ambas cambia con la temperatura de tal modo, que su elevación produce aumento de las moléculas de lactona, y por consiguiente, del poder rotatorio. Si se enfría después el liquido, se vuelve á la primitiva rotación.

La rapidez de la transformación de los oxácidos en sus lactonas, y viceversa, ha sido estudiada principalmente por Henry (*) empleando:

γ — ácido oxibutírico y lactona de ese ácido

$$CH^2OH - (CH^2)^2 - COOH \qquad \underbrace{CH^2 - (CH^2)^2 - CO}_{O}$$

γ — ácido oxivalérico y lactona de ese ácido

$$CH^3 - CH.OH - (CH^2)^2 - COOH \qquad CH^3 - \underbrace{CH - (CH^2)^2 - CO}_{O},$$

(*) Henry: *Z. phys. Ch.*, 10-96 (1892).

en cuyos cuerpos se han hallado las siguientes propiedades por medio de análisis volumétricos:

a. La transformación de los oxácidos en sus lactonas se acelera por la adición de los ácidos, los cuales obran catalíticamente. La velocidad de esa transformación se calcula por medio de la fórmula de Wilhelmy:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x),$$

en la cual, A es la cantidad de oxácido empleada; x, la de lactona producida en el tiempo t, y C, el coeficiente de velocidad de la reacción.'

Por ese medio se demostró que las acciones aceleratrices de los diversos ácidos son proporcionales á sus coeficientes de afinidad. El γ — ácido oxibutírico se transforma parcialmente; el γ — ácido oxivalérico totalmente.

b. En la transformación espontánea de los oxácidos en sus lactonas, los fenómenos observados autorizan la hipótesis de que el oxácido todavía existente, al disociarse parcialmente en iones H, puede acelerar su propia transformación, de modo que se verifica una *autocatalisis.* En ese caso, la anterior fórmula no es aplicable, porque según la ley de la acción de las masas, la velocidad de la reacción en cada momento debe ser proporcional: 1.°, á la cantidad de ácido no disociado, que es catalizado, y 2.°, á la del ácido disociado, que produce la catalisis. La concentración del ácido en el tiempo t es $A - x$.

Sea $y\ (A - x)$ la cantidad de ácido disociado; la del no disociado, será $(1 - y)\ (A - x)$; y, por consiguiente:

$$\frac{dx}{dt} = Cy\ (1 - y)\ (A - x)^2 = Cy\ (A - x)^2,$$

puesto que puede admitirse que $1 - y$ es casi igual á la unidad.

Según la ley de Ostwald,

$$y^2\ (A - x) = K\,(1 - y),$$

designando por K la constante de disociación. De la anterior ecuación, se deduce para valor de y:

$$y = \frac{1}{2\,(A - x)}\left(\sqrt{4K\,(A - x) + K^2} - K\right).$$

Sustituyendo este valor en la anterior ecuación diferencial:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{2}(A - x)\left\{\sqrt{4K(A - x) + K^2} - K\right\};$$

$$\frac{C dt}{2} = \frac{dx}{(A - x)\left\{\sqrt{4K(A - x) + K^2} - K\right\}}.$$

Integrando de $x = 0$ á $x = x_1$, resulta por fin:

$$\frac{C}{2}t = \frac{1}{\sqrt{4K(A - x_1)} - K} + \frac{1}{2K}\log.\frac{\sqrt{4K(A - x_1)} + K}{\sqrt{4K(A - x_1)} - K} -$$

$$- \frac{1}{\sqrt{4KA} - K} - \frac{1}{2K}\log\frac{\sqrt{4KA} + K}{\sqrt{4KA} - K}.$$

Véase la nota al final de esta Memoria, sobre la transformación del ácido oxivalérico en su lactona.

c. Añadiendo bases á las disoluciones de las lactonas, se acelera su transformación en los correspondientes oxácidos. Cuando las lactonas y las bases se mezclan en proporciones moleculares, la velocidad de la reacción corresponde á la deducida por medio de la fórmula:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x)^2.$$

Se ha comprobado también que la acción de las bases es proporcional á la intensidad de su carácter básico.

Sobre la multirrotación de los oxácidos y sus lactonas existen las siguientes experiencias, de las cuales se citan, en primer lugar, las referentes al ácido sacárico, porque en ellas se puede observar con más claridad el estado de equilibrio, del cual se ha tratado anteriormente:

ÁCIDO SACÁRICO $C^6H^{10}O^8$

Preparado por medio del sacarato ácido de amonio y ClH.

$c = 4,634$ de ácido $= 4,237$ de lactona

Rotación inicial......	$[\alpha]_D =$	+ 9°,1
Después de 1 día.....	» =	11,0
» de 2 días ...	» =	13,2
» de 4 » ...	» =	15,5
» de 5 » ...	» =	16,4
» de 6 » ...	» =	17,2
» de 8 » ...	» =	18,5
» de 12 » ...	» =	20,5
» de 14 » ...	» =	20,8
» de 29 » ...	» =	22,7

Estas rotaciones están calculadas para $C^6H^8O^7$

(Sohst y Tollens.)

LACTONA DEL ÁC. SACÁRICO $C^6H^8O^7$

Pesada directamente.

$c = 10,213$ de lactona

Rotación inicial.....	$[\alpha]_D =$	+ 37°,9
Después de 4 días ..	» =	32,3
» de 6 » ..	» =	30,5
» de 11 » ..	» =	26,3
» de 13 » ..	» =	24,9
» de 17 » ..	» =	24,1
» de 24 » ..	» =	23,2
» de 27 » ..	» =	23,1
» de 31 » ..	» =	22,9
» de 35 » ..	» =	22,9
» de 39 » ..	» =	22,8
» de 56 » ..	» =	22,5

Rotaciones calculadas para $C^6H^8O^7$

En el ácido norisosacárico $C^6H^{10}O^8$ y en el isosacárico $C^6H^8O^7$, se ha obtenido, después de calentar las disoluciones, casi la misma rotación (+ 49° á + 52°) (Tiemann).

ÁCIDO RAMNÓNICO $C^6H^{12}O^6$

Preparado por medio del ramnonato de estroncio y HCl.

$c = 6,204$ de ác. ramnónico.

Después de 10 minutos	$[\alpha]_D =$	— 7°,7
» de 18 »	» =	— 11,1
» de 33 »	» =	— 15,8
» de 2 horas ...	» =	— 27,9
» de 3 $\frac{1}{2}$ horas.	» =	— 29,3
» de 3 días.....	» =	— 29,4
» de 5 »	» =	— 29,2
Despuês de calentar $\frac{1}{2}$ hora á 100° y enfriando............	» =	— 34,3
Después de 1 día......	» =	— 30,7

LACTONA DEL ÁC. RAMNÓNICO $C^6H^{10}O$

Pesada directamente.

$c = 5,680$ de lactona $= 5,960$ de ácido.

Inmediatamente después de la disolución	$[\alpha]_D =$	— 31°,3
Después de 1 día.....	» =	— 34,3
» de 2 días....	» =	— 33,7
» de 3 »	» =	— 33,7
Calentada $\frac{1}{2}$ hora...	» =	— 34,8
Después de 3 días....	» =	— 34,0

Rotaciones calculadas para $C^6H^{12}O^6$

ÁCIDO RAMNÓNICO $C^6H^{12}O^6$	LACTONA DEL ÁC. RAMNÓNICO $C^6H^{10}O^5$
» de 3 días..... » = — 30,1	
» de 5 » ..... » = — 30,1	
Rotaciones calculadas para $C^6H^{12}O^6$	
	(Schnelle y Tollens.)

Del anterior cuadro se deduce que, en el estado de equilibrio, el líquido contiene principalmente lactona, y que quizá ésta no se transforma en ácido ramnónico.

d—ÁCIDO GLUCÓNICO $C^6H^{12}O^7$	LACTONA DEL ÁC. GLUCÓNICO $C^6H^{10}O^6$
Preparado por medio del gluconato de cal y el ácido oxálico.	c = 7,5 de lactona.
Rotación inicial $[\alpha]_D$ = — 1°,74	Después de 10 minutos $[\alpha]_D$ = + 55°,9
Después de 14 á	» de 1 día..... » = + 47,6
21 días....... » = + 10° á + 12°	» de 3 días.... » = + 44,0
Calentada á 100° » = + 23,1	» de 8 » .... » = + 36,0
Después de enfriada........ » = + 10 á + 12	» de 11 » .... » = + 33,6
	» de 47 » .... » = + 18,9
Rotaciones calculadas para $C^6H^{12}O^7$	Rotaciones calculadas para $C^6H^{12}O^7$
(Schuelle y Tollens.)	

La transformación de la lactona en el ácido se efectúa muy lentamente, y no está terminada á los cuarenta y siete días. Calentando el ácido, se obtiene mayor cantidad de lactona.

ÁCIDO GALACTÓNICO $C^6H^{12}O^7$	LACTONA DEL ÁC. GALACTÓNICO $C^6H^{10}O^6$
Preparado por medio del galactonato de cal y el ácido clorhídrico. c = 7,52 de ácido.	Pesado el hidrato $C^6H^{10}O^6 + H^2O$ c = 6,85
Después de 10 á 15 minutos .... $[\alpha]_D$ = — 10°,6	Después de 10 minutos $[\alpha]_D$ = — 64°,2
Después de 5 horas ... » = — 13,8	» de 24 horas... » = — 63,7
» de 6 días.... » = — 39,2	» de calentar... » = — 63,9
» de 15 » .... » = — 45,9	
Calentada la disolución á 100°......... » = — 59,7	c = 7,0
Después de 14 días.... » = — 53,0	Después de 10 minutos » = — 65,5
Rotaciones calculadas para $C^6H^{12}O^7$	» de 3 días..... » = — 64,3
	Rotaciones calculadas para $C^6H^{12}O^7$
	(Schnelle y Tollens.)

121. 3.° — *Multirrotación en algunas otras sustancias.—Formilfenquilamina* $C^{10}H^{17} . NH . HCO$. — La rotación de una disolución en cloroformo disminuye gradualmente hasta que transcurren doce horas, y entonces es aquélla constante (Bintz).

$$p.\text{—}Oxibencilidenofenquilamina.\text{—}\ C^6H^4\left\langle \begin{array}{l} OH \\ CH = N . C^{10}H^7 \end{array}\right.$$

La disolución en cloroformo ($p = 1,28$, $d = 1,4905$), dió los siguientes resultados:

Recién preparada......................................	$[\alpha]_D = + 77°$
Después de 18 horas....................................	» $= + 72$

(Bintz). (*)

Nicotina disuelta en agua. — Přibram observó en una disolución ($p = 20,169$, $d = 1,0149$), los siguientes aumentos de rotación á la temperatura ordinaria:

	$a_D^{20°}$ para $l = 3,99\ dm.$	$[a]_D^{20°}$
Recién preparada........................	— 7°,188	— 87°,81
Después de 12 horas....................	— 7,623	— 93,13
» de 18 »	— 7,903	— 96,55
» de 48 »	— 7,904	— 96,56

Según el citado observador, este fenómeno tiene por causa la formación de hidratos, la cual se efectúa indudablemente, puesto que la nicotina y el agua se mezclan con producción de calor. En disoluciones recientemente preparadas, en que $p = 20$, parece que la transformación no se efectúa rápidamente, sino que exige algún tiempo. Del aumento de la rotación se infiere que el hidrato posee mayor poder rotatorio que la nicotina pura.

(*) Bintz: *Z. phys. Ch.*, 12-727.

CAPÍTULO TERCERO

POLARIZACIÓN ROTATORIA MAGNETICA

I.—Estudio general del fenómeno.

122. *Descubrimiento de la polarización rotatoria magnética.*—El descubrimiento del fenómeno de la polarización rotatoria magnética data de fines del año 1845. Faraday se había preocupado siempre de hallar una relación entre la radiación calorífica ó luminosa y la electricidad, y después de haber ensayado, durante mucho tiempo, si el paso de una corriente eléctrica á través de un cuerpo modificaba su poder refringente, tuvo la idea de hacerla obrar sobre un medio atravesado por la luz polarizada. Colocado un cuerpo transparente y monorrefringente en la linea de los polos de un electroimán en forma de herradura (fig. 66), un poco por encima de la superficie polar, hizo pasar á través de él un haz luminoso polarizado, paralelo á la línea de los polos, que recibió sobre un analizador birrefringente colocado en *A*. Por un giro conveniente de éste produjo la extinción de una de las dos imágenes, y puesto en actividad el electroimán por el paso de la corriente, vió reaparecer la imagen extinguida. El plano de polarización de la luz sufría, por consiguiente, una rotación, que, en general, era muy pequeña; pero con ciertas sustancias adquiría un valor susceptible de ser medido. Estos fenómenos los estudió Faraday por medio de una lámpara de mediana intensidad; su luz amarillenta, no homogénea, era extinguida por el analizador; pero después de hacer pasar la corriente por el electroimán, la imagen extinguida reaparecía coloreada y con muy pequeña intensidad; la otra permanecia

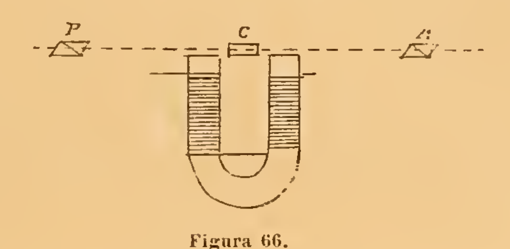


Figura 66.

brillante y casi sin color. Haciendo girar la sección principal del analizador, se veía que las dos imágenes cambiaban de color y de intensidad, pasando por la tinta sensible. Estaba, pues, demostrado que si un cuerpo transparente es atravesado por un rayo de luz polarizada, paralelo á la línea de los polos de un imán, el plano de polarización gira un ángulo determinado.

123. *Sentido de la rotación.*—Si se invierte el sentido de la corriente, y por consiguiente, los polos del imán, la rotación cambia de signo, conservando el mismo valor absoluto. Se puede precisar en cada caso el sentido de esta rotación por las consideraciones siguientes:

Supongamos que la sustancia transparente es positiva (*) y está imanada; es decir, admitamos, según la teoría de Ampère, que se desarrollan en ella una serie de corrientes circulares, dirigidas como lo estarian las de un solenoide equivalente al imán. Para un observador que recibe el rayo luminoso, el plano de polarización parece girar en el sentido en que circula la electricidad positiva en las corrientes del solenoide. Representemos el sentido de ese movimiento por las flechas A, A' (fig. 67), y supongamos que el rayo luminoso venga en la dirección de B á C. El observador que lo reciba después de C, notará la rotación del plano de polarización hacia la *derecha*. Si aquél, sin tocar al electroimán, se coloca detrás de B, y recibe un rayo de luz polarizada que venga de C, comprobará una rotación hacia la *izquierda*. Este es un carácter distintivo de la polarización rotatoria magnética, pues un cuerpo que posea la natural no cambia el sentido de su rotación, cualquiera que sea el del rayo de luz que le atraviese (2.ª ley de Biot (55)).



Figura 67.

124. *Medio de amplificar la rotación.*— El anterior carácter distintivo de la polarización rotatoria magnética, permite la amplificación del ángulo de giro del primitivo plano de polarización de un rayo de luz polarizada. En efecto; supongamos que el del rayo que

---

(*) Más adelante estableceremos las diferencias entre las sustancias positivas y negativas.

atraviesa la sustancia transparente en la dirección BC es BD (figura 67); al recorrer el espesor BC del medio, dicho plano de polarización habrá girado hacia la derecha del observador un cierto ángulo $D'CE$, ocupando la posición CE. Si ahora se hace que el rayo luminoso se refleje en un espejo, y vuelva á atravesar la sustancia transparente en dirección contraria á la anterior, ó de C á B, su plano de polarización CE girará un ángulo igual al $D'CE$, hacia la izquierda del observador, situado detrás de B, y, por consiguiente, ocupará la posición BF, siendo el ángulo DBF doble del $D'CE$, que es el que produce la sustancia. Si vuelve á reflejarse el rayo, el ángulo de rotación será triple, y así sucesivamente.

125. *Sustancias que ofrecen la polarización rotatoria magnética.*— El fenómeno de la polarización rotatoria magnética se observa muy marcadamente en un *flint* muy rico en plomo, cuya densidad puede exceder de 5, y que se conoce con el nombre de *vidrio pesado de Faraday;* pero también lo ofrecen, aunque en grados diferentes, todos los cuerpos transparentes isótropos, sólidos y líquidos, incluyendo los medios dotados de polarización rotatoria natural, y los birrefringentes. Por un gran número de observaciones, además de las de Faraday, la lista de las sustancias que poseen la polarización rotatoria magnética en grado bastante sensible, ha aumentado mucho. Bertín señaló especialmente, entre ellas, dos líquidos: el bicloruro de estaño y el sulfuro de carbono, cuya acción es comparable á la del vidrio pesado.

Para comparar los resultados conviene también aqui designar con el nombre de *poder rotatorio magnético* de una sustancia, en un campo magnético determinado, al ángulo de rotación que corresponde á la unidad de espesor; *rotación magnética específica* es el cociente del poder rotatorio por la densidad. El ángulo de rotación magnética puede designarse por αm, y la rotación específica por $[\alpha m]$. Como en la polarización rotatoria natural, el ángulo de rotación es en la magnética proporcional al espesor del medio y á su densidad.

126. *Perfeccionamientos del aparato de Faraday.*— Becquerel perfeccionó el aparato de Faraday adicionando en los polos del electroimán armaduras de hierro dulce, provistas de aberturas cilíndricas en su parte central para dejar libre paso á la luz en la región correspondiente al *máximum* de intensidad del campo magnético. Ruhmkorff ha conseguido hacer la experiencia más cómoda colocando uno en frente de otro, según una línea horizontal, dos electroimanes provistos de anchas placas de hierro dulce en las extremidades de signo contrário, cuyos electroimanes son huecos para dejar paso

á la luz. La sustancia sometida á la observación se coloca entre esas dos armaduras, en un espacio en que el campo magnético es sensiblemente uniforme.

127. *Poder rotatorio magnético de las disoluciones salinas.* — Se adopta por unidad el poder rotatorio magnético del agua destilada, esto es, la rotación que produce un tubo lleno de este líquido, cuyo volumen es igual á la unidad, y su longitud, igual también á la unidad. Si el volumen del agua empleada en la observación polarimétrica es $\frac{1}{n}$ ocupará en el tubo la longitud $\frac{1}{n}$, y la rotación producida será también $\frac{1}{n}$, puesto que el ángulo de rotación es proporcional al espesor del medio.

Supongamos ahora una disolución salina cuyo peso especifico es d, y que contiene en la unidad de peso, π de sal y $1 - \pi$ de agua destilada. El peso de la unidad de volumen es d, y por consiguiente, en ese peso habrá $(1 - \pi) d$ de agua destilada, que ocupará el volumen $(1 - \pi) d$, puesto que el peso especifico del agua destilada es 1; y siendo el volumen $(1 - \pi) d$, ocupará en el tubo la longitud $(1 - \pi) d$. Siendo 1 la rotación producida por la unidad de longitud del tubo lleno de agua destilada, la que produzca la longitud $(1 - \pi) d$ se puede deducir por medio de la siguiente proporción:

$$1 : 1 :: (1 - \pi) d : x ; \; x = (1 - \pi) d .$$

Si designamos por ρ el ángulo de rotación producido por el peso πd de sal contenido en la unidad de volumen de la disolución, y por α la rotación de esta última, que por ocupar un tubo cuya longitud es 1, expresa el poder rotatorio magnético de dicha disolución, ha deducido Verdet que

$$\alpha = (1 - \pi) d + \rho .$$

Cuando $\alpha > (1 - \pi) d$, ρ es positivo y la sal se denomina *positiva*; si, por el contrario, $\alpha < (1 - \pi) d$, ρ es negativo, y la sal se denomina *negativa*.

Siendo ρ la rotación producida por el peso πd de sal contenido en la unidad de volumen de la disolución, cuando ese peso sea 1, en cuyo caso, la densidad de la sal en dicha disolución será también 1, la rotación correspondiente podrá deducirse del modo siguiente:

Siendo πd, en el primer caso, la densidad de la sal en la disolución, puesto que es el peso de la unidad de volumen, y 1 en el segundo caso, en virtud de la ley de proporcionalidad entre las rotaciones y las densidades de una misma sustaucia (125), podremos establecer la siguiente proporción:

$$\rho : \pi d : : x : 1 ; x = \frac{\rho}{\pi d}.$$

Como x es la rotación de la sal correspondiente á la densidad 1, expresa su rotación específica, que designaremos por $[\rho]$; por consiguiente:

$$[\rho] = \frac{\rho}{\pi d}$$

128. *Cuerpos positivos y negativos.*—Con arreglo á las consideraciones precedentes, Verdet ha clasificado entre los cuerpos *positivos* al agua y á la mayor parte de las sustancias transparentes no magnéticas, y ha incluído entre los *negativos* á las sales de protóxido de hierro y de otras sustancias magnéticas. Sin embargo, y como excepción de la regla anterior, las sales de níquel, cobalto y de protóxido de maganeso, así como el cianuro rojo de hierro y potasio son positivos, aunque dichas sustancias sean magnéticas; mientras que el clorato de potasio, el bicloruro de titano, el nitrato de urano y las sales de magnesio son negativos y diamagnéticos.

Conviene referir estas definiciones á la dirección del campo magnético. La rotación es dextrogira para los cuerpos positivos cuando la dirección de las lineas de fuerza del campo magnético es paralela y de opuesto sentido á la de propagación de los rayos luminosos. Es levogira si esas dos direcciones tienen el mismo sentido. Sucede lo contrario en las sustancias negativas. La relacion es más sencilla cuando la luz se propaga según el eje de una bobina magnetizante: la rotación se efectúa en el sentido de la corriente eléctrica para las sustancias positivas, y en sentido inverso para las negativas.

129. *Relación entre el poder rotatorio magnético y la acción de los imanes.—Ley de Verdet.*—Bertin fué el que practicó las primeras experiencias para determinar la relación que existe entre la rotación y la acción de los imanes.

Haciendo actuar un solo polo magnético sobre una placa de flint, colocada á diferentes distancias, observó que la rotación disminuye

en progresión geométrica cuando las distancias al polo magnético aumentan en progresión aritmética. Esta ley puede ser verdadera en ciertas circustancias, por lo menos de un modo aproximado, pero debe considerarse como puramente empírica, porque Bertin suponia que era el polo del electroimán la superficie terminal de la armadura de hierro dulce, y es sabido que un imán no se reduce á dos polos sino cuando se considera su acción sobre un punto muy lejano; para los más próximos, por el contrario, se debe tener en cuenta la distribución real del magnetismo, y calcular la resultante de las fuerzas correspondientes á todas las masas que actúan. No es posible entonces reemplazar el imán por dos masas invariables, situadas en puntos determinados, y además esas masas no estarian, en ningún caso, situadas en las superficies convexas de las armaduras.

Wiedeman encontró una relación más sencilla colocando la sustancia en el eje de una bobina magnetizante, desprovista de hierro dulce. La acción es entonces mucho menor que con los electroimanes, pero la variación del campo magnético es conocida, porque su intensidad en cada punto es proporcional á la de la corriente. En una serie de experiencias con el sulfuro de carbono, en que la intensidad de la corriente variaba de 1 á 2, la relación entre el ángulo de rotación y la intensidad de la corriente alcanzó diferentes valores, para diversas rayas del espectro, de los cuales no consignamos á continuación más que los extremos y los promedios.

Rayas de Fraunhofer	*C*	*D*	*b*	*F*
Relaciones	2,70	1,23	3,60	4,12
	3,07	3,58	4,44	5,05
Promedios	2,92	3,97	4,19	4 70

Estas cifras concuerdan bastante bien con la hipótesis de la proporcionalidad entre la intensidad de la corriente y la rotación, pero no es suficiente la exactitud de las medidas, y la ley no ha sido comprobada sino por los trabajos de Verdet.

Este autor, para obtener resultados más exactos, colocó la sustancia transparente entre dos electroimanes opuestos, provistos de armaduras perforadas según su eje, y terminadas por amplías superficies planas, con el fin de obtener un campo magnético uniforme en una gran extensión. La intensidad del campo se modificaba á voluntad, ya por la disminución progresiva de la intensidad de la corrien-

te, ya por la variación de la distancia de las armaduras. Se determinó aquella intensidad según el método de Weber, por el arco de impulsión, corregido de la amortización, que imprime á la aguja de un galvanómetro balístico la descarga inducida en una pequeña bobina, cuyo plano es primero normal al campo, cuando se le imprime rápidamente un giro de 180°, de manera que se invierta el sentido en que la atraviesan las fuerzas magnéticas.

Esas experiencias alternaron con las medidas de las rotaciones. Se estudiaron así vidrios pesados, flint común, y columnas de sulfuro de carbono contenidas en tubos cerrados por placas de vidrio, cuyo efecto se demostró experimentalmente que era despreciable. Las rotaciones se midieron por medio de la tinta sensible, con luz blanca, ó empleando una luz monocromática.

Citaremos, como ejemplo, una serie de medidas relativas á un vidrio pesado; la intensidad del campo F se expresa en unidades arbitrarias, por medio de las divisiones de la escala del galvanómetro balístico, y la relación Q, entre la rotación y la intensidad del campo se ha calculado expresando la primera en minutos.

Flint pesado .... Espesor = 3,72 centímetros.

LUZ BLANCA

INTENSIDAD DEL CAMPO F	ROTACIÓN R	$\frac{R}{F} = Q$
148,25	6°,55′,15″	2,80
116,37	5,28,00	2,82
107,00	5,09,30	2,89
92,87	4,26,00	2,84
89,37	4,20,00	2,91
83,50	4,04,20	2,93
59,37	2,57,15	2,98
	Promedio.....................	2,88

La observación por medio de la tinta sensible no proporciona mayor aproximación que la de 2 ó 3 minutos, así es que el error probable en la medida de las rotaciones puede calcularse en 5 ó 6 minutos, y el correspondiente á la determinación de la intensidad del campo, en $\frac{1}{2}$ división del galvanómetro. Esos errores pueden explicar las diferencias que se notan entre los diversos valores de Q.

Las experiencias con el sulfuro de carbono comprueban igualmente la proporcionalidad entre la rotación magnética y el espesor del medio, admitida hasta las experiencias de Verdet sin demostración suficiente. Queda por ellas establecida la siguiente ley:

La rotación del plano de polarización en un campo magnético uniforme es proporcional á la intensidad del campo y al espesor del medio atravesado por la luz.

La rotación producida por un cierto espesor de una sustancia transparente, sometida á una acción magnética de magnitud determinada, es una constante óptica, tan característica de la sustancia como el indice de refracción ó el poder dispersivo. Se llama *constante de Verdet* el valor de esa rotación, referido á las unidades del sistema *C. G. S.*; es decir, la rotación que corresponde á un espesor de 1 centímetro del medio, en un campo magnético cuya intensidad es igual á la unidad en el sistema *C. G. S.*

La constante de Verdet para el sulfuro de carbono es de 0′,043, á la temperatura de 0°, de modo que la rotación será de 4′,3 en una columna de 1 metro, y puede llegar á ser de 21′,5 con cinco pasos alternativos de la luz en sentidos contrarios.

130. *Influencia de la oblicuidad de la dirección de los rayos luminosos con respecto á la de las líneas de fuerza del campo magnético.*—Faraday observó ya que la rotación es nula cuando el rayo de luz es perpendicular á las líneas de fuerza, y Bertin halló rotaciones variables con el ángulo que forman esas dos direcciones. Para hallar la ley del fenómeno, Verdet colocó sobre las ramas de un electroimán vertical dos placas rectangulares de hierro dulce, de bordes exactamente paralelos. Separando estas placas un intervalo conveniente, era fácil reconocer, por las corrientes inducidas, que la acción magnética era sensiblemente constante en todo el espacio comprendido entre ellas, y permanecía también invariable á una pequeña distancia por encima del plano de los bordes. El cuerpo transparente se colocó de manera que los rayos luminosos pudieran atravesarle por encima de las placas, según una dirección cualquiera con respecto á la de las líneas de fuerza. Las experiencias practicadas con el vidrio pesado y el sulfuro de carbono demostraron que hasta una inclinación de 75°, *la rotación es proporcional al coseno del ángulo que forman las direcciones del rayo luminoso y de las líneas de fuerza del campo magnético.*

La anterior ley puede enunciarse del modo siguiente:

La rotación magnética es proporcional á la componente del campo según la dirección del rayo luminoso.

Sea X esa componente á una distancia x de un origen cualquiera,

tomada en la dirección del rayo luminoso. Si ρ representa la constante de Verdet, $\rho X dx$ será la rotación para el espesor dx. Entre los puntos x_1 y x_2 la rotación será:

$$R = \rho \int_{x_1}^{x_2} X\,dx = -\rho \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial V}{\partial x}\,dx = \rho\,(V_1 - V_2).$$

De donde se deduce el siguiente tercer enunciado de la ley del coseno, más general, puesto que es aplicable á un campo variable: *La rotación magnética es proporcional á la diferencia entre los potenciales magnéticos á la entrada y á la salida de la sustancia.*

131. *Influencia de la temperatura sobre la rotación magnética.*— El poder rotatorio magnético de los líquidos disminuye, en general, un poco más rápidamente que su densidad, según las observaciones de A. de la Rive.

Para los cuerpos sólidos, diferentes observadores han comprobado que la elevación de la temperatura produce, tan pronto una disminución, tan pronto un aumento de la rotación; pero esta contradicción en los resultados parece que obedece á los fenómenos de doble refracción producidos por el temple que acompaña necesariamente á un caldeamiento desigual del medio.

Haciendo experiencias con un ejemplar de flint, Joubert ha obtenido las cifras siguientes, que han sido reducidas á un mismo valor del campo, por comparación con la rotación producida con otro trozo del mismo flint, sometido á una temperatura constante en un aparato idéntico al primero.

Temperaturas,	10°	325°	500°	180°	10°
Rotaciones,	3°,37	3°,60	3°,69	3°,31	3°32

Es preciso que las temperaturas elevadas se mantengan constantes durante algunas horas, porque la rotación es primero mucho más débil, y al mismo tiempo, la aparición de una cruz negra indica la existencia de una doble refracción accidental, siendo preciso esperar á que dicha cruz haya desaparecido antes de practicar las medidas de los ángulos de rotación. El aumento relativo de rotación entre las temperaturas extremas fué de 0,1, próximamente.

Según las experiencias de Bichat, la rotación del sulfuro de car-

bono líquido, en función de la temperatura, puede expresarse por la siguiente fórmula:

$$am_t = am_0\,(1 - 0{,}00104\,.\,t - 0{,}000014\,.\,t^2).$$

El poder rotatorio disminuye primero como la densidad, pero la disminución es mucho más rápida en la proximidad de la temperatura de ebullición.

II.—Dispersión rotatoria magnética.

132. Ed. Becquerel ha demostrado experimentalmente que es posible compensar la rotación magnética en el flint por la rotación natural de una disolución de azúcar; y las medidas directas de Wiedemann sobre la esencia de trementina han dado por resultado una relación constante entre las dos rotaciones para las diferentes rayas del espectro. La dispersión rotatoria magnética es, pues, sensiblemente la misma que la natural en el cuarzo, pero se puede prever que la ley de la razón inversa del cuadrado de la longitud de onda no puede aceptarse sino como una aproximación, según resulta de las medidas de Wiedemann en el sulfuro de carbono.

Las experiencias de Verdet han versado sobre un gran número de líquidos y de disoluciones contenidos en tubos que se colocaron entre los polos de un electroimán, teniendo cuidado de restar de las rotaciones medidas la parte que era debida á las placas terminales de vidrio. Citaremos algunos de los resultados obtenidos, refiriéndolos á los correspondientes á la raya *E* adoptados por unidad:

Rayas del espectro	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Rotaciones con arreglo á la ley de la razón inversa del cuadrado de la longitud de onda	0,64	0,80	1,00	1,18	1,50
Agua destilada	0,63	0,79	»	1,20	1,55
Disolución de cloruro de calcio	0,61	0,80	»	1,19	1,54
Idem íd. de zinc	0,61	0,78	»	1,19	1,61
Sulfuro de carbono	0,60	0,77	»	1,23	1,65
Creosota	0,60	0,76	»	1,23	1,69

Las anteriores cifras demuestran que la rotación magnética crece siempre más rápidamente que la inversa del cuadrado de la longitud

de onda, pero de un modo muy desigual, de modo que cada sustancia obedece á una ley particular.

Para averiguar si existe una relación entre la rotación magnética y la dispersión, Verdet estudió de un modo especial el sulfuro de carbono y la creosota del comercio. El campo magnético estaba producido por una bobina de grandes dimensiones, sin armadura de hierro dulce, que no contenia menos de 125 kilogramos de alambre de cobre; la medida de la intensidad de la corriente permitia referir cada observación á la misma intensidad de campo.

Los liquidos estaban contenidos en largos tubos, que no sobresalían de la bobina más de 10 centímetros, y el efecto de las placas terminales de vidrio podía despreciarse. Una disposición especial permitia mantener constante la temperatura del líquido durante el tiempo de la observación. En fin, se determinaron los índices de refracción n por el método del prisma.

Verdet ha comparado los resultados de sus observaciones con los que se deducen aplicando varias fórmulas teóricas; la más exacta parece ser la siguiente, que Maxwell ha obtenido en su teoria electromagnética de la luz.

$$\alpha m = A \frac{n^2}{\lambda^2}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right).$$

He aquí los resultados de la comparación:

SULFURO DE CARBONO					
Rayas del espectro	C	D	E	F	G
Rotaciones observadas	0,592	0,768	1,000	1,231	1,704
Fórmula de Maxwell	0,589	0,760	»	1,231	1.713
$\alpha m = \frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$	0,600	0,768	»	1,220	1,672
CREOSOTA					
Rotaciones observadas	0,573	0,758	1,000	1,211	1,723
Fórmula de Maxwell	0,617	0,780	»	1,210	1,603
$\alpha m = \frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$	0,613	0,782	»	1,210	1,602

Los valores que proporciona la fórmula de Maxwell son casi idénticos á los observados en el sulfuro de carbono; pero en la creosota difieren en cantidades muy superiores á los errores de observación, y aquellos valores expresarian una variación demasiado lenta del

poder rotatorio; esa fórmula no puede aceptarse, por consiguiente, como expresión de una ley general.

En los cuadros anteriores se han agregado los resultados que proporciona la fórmula $\alpha m = \frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$, debida á Becquerel. Esta fórmula, más sencilla que la de Maxwell, parece casi equivalente á ella, aunque los resultados que proporciona su aplicación al sulfuro de carbono difieren más que en esta última de las observaciones directas.

Becquerel ha comprobado también que el aumento del poder rotatorio, á medida que la longitud de onda disminuye, es más rápido en las sustancias negativas, y que la fórmula $\alpha m = \frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^4}$, de la misma forma que la anterior, concuerda bastante bien con las observaciones directas relativas al bicloruro de titano; y la hace extensiva «á las sustancias muy magnéticas, ó que se conducen como tales con la luz polarizada».

Las primeras observaciones practicadas por aquel autor con el bicloruro de titano no parecen suficientes para poder establecer una ley, porque se han practicado con luces medianamente homogéneas, como son las que dejan pasar el vidrio rojo teñido por el protóxido de cobre, el verde oscuro y una disolución de sulfato de cobre amoniacal, y el error producido por la falta de monocromatismo se aumenta considerablemente en la anterior fórmula, puesto que entra en ella la longitud de onda elevada á la cuarta potencia. De las observaciones posteriores, referidas á las rayas del espectro, se deducen las siguientes cifras.

BICLORURO DE TITANO

Rayas del espectro	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
Rotaciones medidas	0,637	1,00	1,590	2,271	4,328	5,450
Rotaciones calculadas por la fórmula $\alpha m = \frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^4}$	0,627	1,00	1,614	2,336	4,110	5,240

La concordancia parece bastante satisfactoria, pero la diferencia entre los valores medidos y calculados son todavía superiores á los errores de observación, puesto que las rotaciones se determinaban con la aproximación de 0,01.

III.—Relación entre el poder rotatorio magnético y el índice de refracción.

133. De la Rive emitió la hipótesis de que las fuerzas magnéticas obran sobre el éter, sirviendo de intermediarias las partículas ponderables, y que la rotación magnética debe crecer con la densidad del medio. Esta hipótesis se confirmaba bastante satisfactoriamente con los datos entonces conocidos; pero las experiencias de Verdet han demostrado que el orden de los índices de refracción es enteramente diferente del de los poderes rotatorios magnéticos. Bastará citar el ejemplo de algunos líquidos, refiriendo las rotaciones á la del agua, que se adopta por unidad:

LÍQUIDOS	Indice de refracción.	Poder rotatorio magnético
Disolución de cloruro de calcio....................	1,354	1,085
» de carbonato de potasio...............	1,355	1,050
» de cloruro de amonio..................	1,359	1,184
» de protocloruro de estaño.............	1,364	1,348
» »	1,378	1,525
» » »	1,424	2,047
» de nitrato de amoníaco...............	1,448	0,908
Cloruro de carbono..................................	1,466	1,264

Las tres primeras disoluciones, cuyos índices de refracción son casi idénticos, tienen poderes rotatorios muy diferentes; el cloruro de carbono, más refringente que las tres disoluciones de protocloruro de estaño, tiene un poder rotatorio menor; la disolución de nitrato de amoníaco, cuyo índice de refracción es uno de los más elevados, tiene una rotación menor que la del agua.

Becquerel ha estudiado, bajo este punto de vista, un gran número de líquidos, y considera que el cociente del poder rotatorio dividido por la expresión $n^2(n^2-1)$ caracteriza la naturaleza química de la sustancia. Refiriendo los poderes rotatorios R al del sulfuro de carbono, adoptado por unidad, las observaciones con la luz amarilla dan los resultados siguientes:

SUSTANCIAS	$\frac{R}{n^2(n^2-1)}$
Acidos oxigenados....................................	0,109 á 0,177
Alcoholes, cloroformo y protocloruro de carbono.......	0,160 á 0,169

SUSTANCIAS	$\frac{R}{n^2(n^2-1)}$
Xileno, tolueno y bencina	0,194 á 0,226
Azufre y sulfuros	0,186 á 0,192
Cloruros de metaloides, fósforo y sulfuro de carbono	0,212 á 0,231
Disoluciones diversas	0,177 á 0,362
Vidrios	0,155 á 0,234
Cuerpos cristalizados monorrefringentes	0,204 á 0,256

Los números correspondientes al espato fluor (0,10), al rubí espinela (0,087) y al diamante (0,010) no entran en ninguna de las categorlas precedentes.

Si es próximamente exacto que los números de la última columna son del mismo orden para sustancias análogas, las variaciones parecen, sin embargo, demasiado grandes para que se las pueda despreciar al formular una ley.

Becquerel ha demostrado además que, si la rotación magnética específica se conserva constante en las disoluciones de los cuerpos diamagnéticos desigualmente concentradas, como lo indicó Verdet, puede ser muy diferente de la que se observa en aquellos cuerpos en estado anhidro. Los poderes rotatorios de la sal gema, y del cloruro de potasio cristalizado, por ejemplo, referidos al del agua son, respectivamente, 1,21 y 1,18, en lugar de 1,57 y 1,36, que son los que se deducen de sus disoluciones.

Además, la relación es inexacta para las disoluciones de cuerpos diamagnéticos y negativos, cuya rotación específica disminuye muy rápidamente con la concentración de la disolución. Los valores han variado de — 1,343 á — 0,521 para el protocloruro de hierro disuelto en agua, y de — 15,869 á — 2,153 para el percloruro.

CAPÍTULO CUARTO

APARATOS PARA LA MEDIDA DIRECTA Ó INDIRECTA DEL ANGULO DE ROTACIÓN

134. Para la medida de los ángulos de rotación se construyen diversos instrumentos, que se dividen en dos clases:

1.ª *Polarímetros ó polaristrobómetros.*—Sirven para investigaciones científicas y se aplican al estudio de todas las sustancias activas. Poseen siempre un círculo graduado para la medida de los ángulos de rotación, y exigen luz homogénea.

2.ª *Sacarímetros.*—Están dispuestos especialmente para la determinación de la riqueza de las disoluciones azucaradas; carecen de círculo graduado, pero están provistos de un compensador de cuarzo con escala lineal. Se puede emplear la luz blanca, y sus aplicaciones son industriales, generalmente.

I. — Polarímetros.

135. 1.—*Disposición de los órganos ópticos en los polarímetros.*—Los órganos ópticos, comunes á todos los polarímetros, están dibujados esquemáticamente en la siguiente figura 68.

La luz que procede del foco *A* entra en el polarímetro por la lente

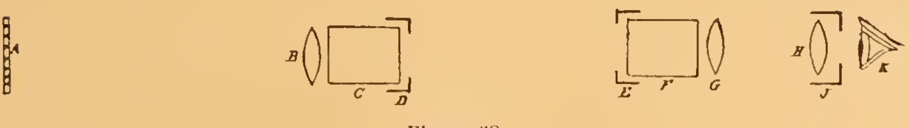


Figura 68.

condensadora *B*, y se polariza rectilíneamente en el polarizador *C*. Inmediatamente, detrás de éste, se encuentra el diafragma circular del polarizador *D*, el cual se enfoca con el anteojo que se describirá después. Siguen el diafragma circular del analizador *E*, el analizador *F* y un anteojo. Este es en la figura anterior un anteojo astronó-

mico ordinario, compuesto del objetivo *G*, el ocular *H* y el diafragma *J*, delante del cual se coloca la pupila del observador.

En primer lugar, deben los órganos ópticos comprendidos desde *B* á *J* estar perfectamente centrados con respecto al eje del instrumento. Como veremos más adelante, los diversos conos de rayos luminosos que atraviesan el aparato están comúnmente limitados por los dos diafragmas *D*, *E*, y entre éstos deben colocarse las sustancias activas que se estudien, así es que se considera siempre como *eje del instrumento* la línea recta que une los centros de esos dos diafragmas; con respecto á esa línea deben estar centrados exactamente los demás órganos ópticos. Mientras que el centraje de la lente condensadora *B* suele ser solamente aproximado, el polarizador *C* debe estar colocado de modo que su sección principal sea constantemente paralela al eje del polarímetro. El diámetro de los diafragmas *D*, *E* ha de ser algo menor que las dimensiones transversales de los prismas *C* y *F*, con lo cual queda cubierta una zona de unos dos milimetros de anchura en la periferia de sus seccciones transversales.

Mientras que en los sacarímetros todos los órganos ópticos son fijos, con excepción del ocular *HJ*, que puede aproximarse al objetivo ó alejarse de él, en la dirección del eje del instrumento, en los polarímetros, las partes comprendidas entre *E* y *J* pueden girar alrededor de un eje común, el cual ha de coincidir exactamente con el del instrumento. Esta condición, no difícil de cumplir en los polarímetros pequeños y en los sacarímetros, es casi irrealizable en los grandes polarímetros, en los cuales los dos grupos de órganos de *B* á *D* y de *E* á *J* son independientes entre sí y están separados por distancias considerables. En ellos, y aun tratándose de instrumentos construídos con la mayor perfección, dicho eje de giro puede llegar á formar con el general del instrumento ángulos de 10 ó más minutos. Esta imperfección puede corregirse dotando de dos movimientos rectangulares en su plano al diafragma *D*.

La sección principal del analizador *F* debe también conservarse, en su movimiento giratorio, constantemente paralela al eje de giro y al del instrumento. La condición de que el eje óptico del anteojo *CHJ* coincida con el de giro, se cumple siempre de un modo suficientemente exacto.

Ante todo, debe cuidarse de que la orientación recíproca de los dos prismas *C* y *F* sea completamente invariable, pues de otro modo se originan constantes oscilaciones en las posiciones que corresponden á la aparición del fenómeno óptico sensible. Por eso deben estar los prismas completamente fijos en los sacarímetros, mientras que

en los polarimetros, la sección principal óptica del analizador giratorio ha de conservarse siempre paralela al eje del instrumento. Para juzgar de si en los polarimetros, los prismas son irreprochables y están bien colocados, se ejecutan las dos siguientes comprobaciones:

En primer lugar, *las dos posiciones del analizador para las cuales aparece el fenómeno óptico sensible, deben corresponder á un ángulo de giro de 180° exactos.* En segundo lugar, *midiendo un ángulo grande de rotación de una sustancia activa* (próximamente de 90°), *á partir de las dos posiciones del analizador que producen el fenómeno óptico sensible, los dos valores que se obtengan del ángulo de rotación, deben ser iguales.*

Mientras que en los polarímetros pequeños el circulo graduado está fijo, y los nonius son los que se mueven, en los grandes, el círculo graduado ó limbo es el que gira al mismo tiempo que el analizador. Para eliminar los errores inevitables por la graduación defectuosa del círculo, el analizador está provisto de una montura, independiente del círculo, y unida á la pieza de los nonius, la cual admite un giro de 180°, fácil de ejecutar. De este modo se puede hacer que los ceros de los nonius coincidan con una división cualquiera del limbo, y que *los ángulos de rotación se midan en diferentes partes del círculo graduado.* Para corregir el error de excentricidad del círculo, ó sea, el que resulta de que el eje de giro no pase por el centro geométrico de aquél, existen siempre dos nonius en las extremidades de un mismo diámetro, y *los ángulos deben medirse con ambos*, adoptando el promedio de las dos lecturas.

Además, el limbo debe ser perpendicular al eje de giro, pues de otro modo, se obtendrían para el mismo ángulo valores bastante diferentes en las diversas partes del círculo. Este error no es frecuente, pues no ofrece ninguna dificultad para los constructores realizar aquella condición.

136. 2.—*Marcha de los rayos luminosos en los polarímetros.*—Si se quiere alcanzar el grado extraordinario de exactitud de que son susceptibles los buenos polarímetros, hay que procurar, ante todo, que la marcha de los rayos luminosos, á través de los mismos, desde el foco luminoso hasta el ojo del observador, sea la más conveniente. En todos los polarímetros y sacarimetros, lo que se observa con el anteojo que forma parte de ellos, es un campo de visión, compuesto de dos ó más partes, cuyas iluminaciones ó colores se comparan entre sí. Para que tal comparación sea posible, es preciso, en primer término, *que sea uniforme la iluminación de cada parte del campo*, y

que la intensidad en ellas sea *constante*. Ambas condiciones se cumplirían fácilmente si los focos luminosos que se emplean para las observaciones polarimétricas ofrecieran la misma intensidad luminosa en todas sus partes; pero como eso no se realiza casi nunca, es preciso investigar cuál ha de ser la marcha más conveniente de los rayos luminosos dentro del instrumento para conseguir aquellos fines, *á pesar de todas las variaciones é irregularidades que puedan ocurrir en la distribución de la intensidad luminosa del foco.*

Para facilitar las siguientes explicaciones, suponemos que se han retirado del aparato los dos prismas C, F, de la fig. 68, y que los diafragmas D, E, están casi tocando á las lentes B y G, de modo que no se conservan en la siguiente figura 69 sino la superficie luminosa A, la lente condensadora B, y el anteojo GHJ.

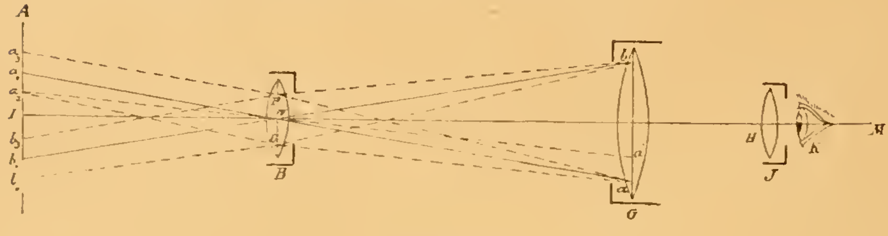


Figura 69.

Estudiamos primero la marcha de los rayos en el caso de la *luz paralela*. Para realizar esa condición escójase una lente condensadora de foco largo, y colóquese el luminoso en uno de sus planos focales principales. Sea el eje del instrumento la linea LM. La intensidad luminosa con que aparecerá el punto N de la lente condensadora, visto con el anteojo, está determinada por el ángulo del cono de rayos aNb que admite el objetivo del anteojo; pero ha de procurarse que la llama luminosa A tenga la extensión suficiente, para que no salgan de ella las prolongaciones de todos los rayos que componen dicho cono aNb Ahora bien; como esos rayos, antes de penetrar en la lente B constituyen el cono a_1Nb_1, la intensidad luminosa en N es proporcional á la cantidad de luz que emite la parte a_1b_1 de la llama. Consideremos ahora el punto periférico O, de la lente B; su iluminación está determinada, cuando se enfoca con el anteojo, por la abertura del cono de rayos aOb, que admite el objetivo, pero si se tiene en cuenta que A se encuentra en el plano focal principal de la lente B, se obtendrá el cono de rayos correspondiente al anterior, antes de llegar á la lente condensadora, del modo siguiente: trácese el eje secundario a_2Na', paralelo al rayo aO, y únase el punto a_2

con el O; éste será el rayo correspondiente al aO antes de atravesar la lente, pues siendo a_2 un punto del plano focal principal de la lente, los rayos a_2N y a_2O, que concurren en él, han de salir paralelos de la lente, con cuya condición cumplen los rayos aO y $a'N$, según la construcción efectuada. De una manera análoga se traza el rayo b_2O, correspondiente al bO. La intensidad luminosa en el punto O, dependerá, por consiguiente, de la cantidad de luz que emite la parte de la llama comprendida entre a_2 y b_2. En el punto P, simétrico del O, la intensidad luminosa será proporcional al poder fotogénico de la parte a_3b_3 de la llama. Se deduce, pues, que cada punto de la lente B está iluminado por una parte diferente a_nb_n de la llama, y así, sólo en el caso de que ésta posea una intensidad luminosa uniforme entre los puntos extremos a_3, b_2, aparecerá igualmente iluminada la lente B, mirada con el anteojo GHL.

Si delante de la llama se coloca un diafragma que no deje paso sino á los rayos que emite la parte $b_3\,a_2$ de la llama, que es común á las bases de todos los conos antes considerados, se tendrá la seguridad de obtener la igualdad de iluminación de todos los puntos de la lente B, pues cada uno no recibirá rayos sino de la parte $b_3\,a_2$ de la llama, y esa igualdad subsistirá cualquiera que sea el poder fotogénico de la mencionada porción de la llama y la distribución en ella de la intensidad luminosa, y cualesquiera que sean las variaciones que aquél experimente en el transcurso del tiempo.

Si se designa por d_1 el diámetro del diafragma de la lente condensadora B (fig. 70), por d_2 el del correspondiente á la lente G, la dis-

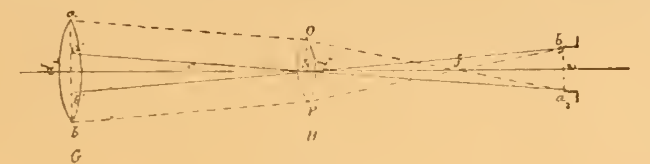


Figura 70

tancia entre ambos por c, y la distancia focal de la lente B, por f, un sencillo razonamiento demuestra que el diámetro e del diafragma de la llama tiene el siguiente valor:

$$e = f\frac{(d_2 - d_1)}{c}.$$

En efecto: en los triángulos semejantes $a_2\,b_3\,N$ y $N a'\,b'$ (fig. 70), se puede establecer la siguiente proporción:

$$e : a'\,b' :: f : c.$$

Siendo paralelas las rectas Oa, Na'; Pb y Nb'; OP y ab, respectivamente,

$$\left.\begin{array}{l} ON = a\,a' \\ NP = b\,b' \end{array}\right\} ON + NP = d_1 = aa' + bb';$$

por consiguiente, $a'\,b' = d_2 - (a\,a' + b\,b') = d_2 - d_1$; sustituyendo este valor en la proporción anterior:

$$e : d_2 - d_1 :: f : c; \quad e = f\frac{(d_2 - d_1)}{c}.$$

Si se quiere que la lente B, que es el campo del anteojo, esté igualmente iluminada, será necesario, por consiguiente, que su diafragma tenga un diámetro d_1 menor que el del objetivo del anteojo d_2, y que el del diafragma que ha de colocarse inmediatamente delante del foco luminoso tenga el valor que se ha calculado anteriormente para e, ó un poco menor.

En el anterior caso, el diafragma del objetivo del anteojo está colocado en el otro plano focal principal de la lente condensadora B, de modo que los rayos que se reunen en cada punto de aquel diafragma proceden de un haz de rayos paralelos antes de atravesar la lente B. Se dice entonces que el aparato está dispuesto para la observación con *luz paralela*.

Cuando á un cono de rayos cuyo vértice está en el diafragma del

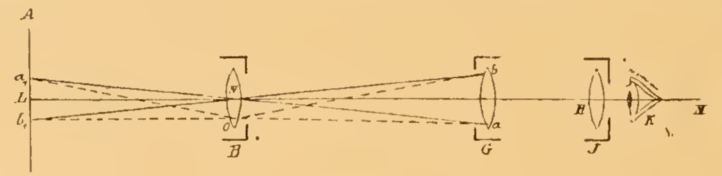


Figura 71.

objetivo corresponde, no un haz de rayos paralelos, sino otro cono cuyo vértice esté situado en un punto del foco luminoso, se dice que la observación se hace con *luz convergente*. En este último caso, que vamos á estudiar ahora, la uniformidad en la iluminación de la lente B se consigue más fácil y satisfactoriamente que en el anterior. Sea igualmente en la figura 71, A la superficie iluminadora, B la lente condensadora y GHJ el anteojo. Se colocará el foco luminoso A de tal modo, que la imagen real que de él forma la lente B esté si-

tuada en G, lo cual es fácil conseguir, escogiendo convenientemente dicha lente. La iluminación del punto N de la lente B está determinada por la abertura del cono de rayos aNB, que teniendo su vértice en el punto N puede ser admitido todo entero en el objetivo, y que corresponde al $a_1 Nb_1$. La iluminación del punto N es, pues, proporcional á la luz emitida por la parte $a_1 b_1$ de la llama. Si consideramos otro punto cualquiera de la lente, como el O, su iluminación está producida por el cono de rayos aOb, que corresponde al $a_1 Ob_1$, antes de penetrar en la lente, puesto que ab es la imagen de $a_1 b_1$, y es también proporcional á la luz emitida por la parte $a_1 b_1$ de la llama. Otro tanto puede decirse de todos los demás puntos de la lente, de modo que ésta aparecerá homogéneamente iluminada, aunque sea variable la distribución de la intensidad luminosa en la llama. Si se intercepta por medio de un diafragma una parte de $a_1 b_1$, la iluminación de la lente B será menor, pero siempre uniforme. Se puede así establecer la regla general siguiente: *el foco luminoso ha de colocarse á la distancia conveniente de la lente B, para que su imagen real, formada por ésta, se proyecte en el diafragma del objetivo.* En los polarímetros que usualmente se construyen los conos de rayos que atraviesan el instrumento no están, sin embargo, limitados por los diafragmas de la lente condensadora y del objetivo del anteojo, sino por los del polarizador y analizador, y el plano que se enfoca con el anteojo es el diafragma del primero, al cual ha de referirse la condición de la uniformidad de iluminación. Esta se realizará siempre *si se coloca el foco luminoso á tal distancia que su imagen real, formada por la lente condensadora, se proyecte en el diafragma del analizador* (*), naturalmente, en la hipótesis de que ninguno de los diafragmas colocados entre el polarizador y el analizador intercepte ninguna parte de los conos de rayos que contribuyen á formar esa imagen.

Para que esos conos de rayos no queden interceptados en su marcha, á través del instrumento, es preciso que

$$l \gtreqless \frac{gi + gk - hk}{i}, \quad n \gtreqless \frac{gm + hi}{i} + \frac{hm}{i + k},$$

(*) Para conseguirlo, se coloca en el diafragma del analizador un trozo de papel blanco, é inmediatamente delante de la llama iluminadora un alambre con punta aguzada; se mueven entonces la lámpara y el alambre juntos hasta que se forme en el papel una imagen precisa de la punta aguzada.

en cuyas fórmulas es:

l diámetro del diafragma de la lente condensadora.
n ídem del íd. del objetivo del anteojo.
g ídem del íd. del polarizador.
h ídem del íd. del analizador.
k distancia entre los diafragmas de la lente condensadora y del polarizador.
i ídem entre los íd. del polarizador y del analizador.
m ídem entre los íd. del analizador y del objetivo del anteojo.

Para deducir las anteriores fórmulas, consideremos primero, en la

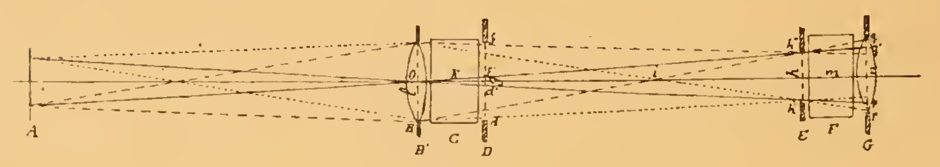


Figura 72.

figura 72, los triángulos semejantes $h'BO$ y $h'dd'$; la relación de las bases será igual á la de las alturas:

$$dd' : \frac{1}{2} l :: i : i + k$$

$$2dd' = dd' + ff' : l :: i : i + k; \qquad dd' + ff' = \frac{l \cdot i}{i + k}.$$

En los triángulos semejantes $Oh'h''$ y $Od'f'$,

$$d'f' : h :: k : i + k; \qquad d'f' = \frac{h \cdot k}{i + k};$$

y como $dd' + ff' + d'f = g$,

$$g = \frac{l \cdot i + h \cdot k}{i + k}.$$

Despejando l,

$$l = \frac{g \cdot i + g \cdot k - h \cdot k}{i}.$$

Para deducir la otra fórmula, en los triángulos semejantes $h'dd'$ y $h'pp'$ existe la siguiente relación:

$$d\,d' : p\,p' :: i : m; \qquad 2\,d\,d' = g : 2\,p\,p' = p\,p' + q\,q' :: i : m;$$

$$p\,p' + q\,q' = \frac{m \,.\, g}{i}.$$

En los otros triángulos semejantes $Op'q'$ y $Oh'h''$, puede establecerse la proporción:

$$p'\,q' : h :: i + m + k : i + k; \qquad p'\,q' = \frac{h \,.\, i + h \,.\, m + h \,.\, k}{i + k},$$

siendo

$$n = p\,p' + q\,q' + p'\,q',$$

sustituyendo los anteriores valores de los términos del segundo miembro:

$$n = \frac{m \,.\, g}{i} + \frac{h \,.\, i + h \,.\, m + h \,.\, k}{i + k};$$

$$n = \frac{m \,.\, g \,.\, i + m \,.\, g \,.\, k + h \,.\, i^2 + h \,.\, i \,.\, m + h \,.\, i \,.\, k}{i\,(i + k)} =$$

$$= \frac{m \,.\, g\,(i + k) + h \,.\, i\,(i + k) + h \,.\, i \,.\, m}{i\,(i + k)} =$$

$$= \frac{m \,.\, g + h \,.\, i}{i} + \frac{h \,.\, m}{i + k} \text{ (*)}.$$

Los diafragmas del analizador y del polarizador pueden ser de igual ó de diferente diámetro, pero se recomienda escogerlos los mayores que sea posible: el primero, porque aumenta así la claridad del campo, y el segundo, porque la sensibilidad del instrumento dis-

(*) Este valor de n es aproximado, por haber admitido que $g = 2\,d\,d'$. El verdadero es:

$$n = \frac{m \,.\, g + h \,.\, i}{i} + \frac{h \,.\, m}{i + k} - \frac{m \,.\, h \,.\, k}{i \,.\, (i + k)}.$$

El último término puede despreciarse, en atención á ser el numerador de la fracción muy pequeño con relación al denominador.

minuye á medida que se reduce el campo. Por lo que se refiere á la distancia focal de la lente condensadora, y siendo lo más conveniente que la imagen de la llama sea de igual magnitud que ésta, *la distancia focal ha de ser igual á la mitad de la distancia que existe entre la lente condensadora y el diafragma del analizador, colocando el foco luminoso á esa misma distancia de la lente.*

Es conveniente siempre colocar un diafragma inmediatamente delante del foco luminoso, cuya abertura se ha de escoger de manera que su imagen, formada por la lente condensadora en el plano del diafragma del analizador, sea un poco mayor que la abertura de éste.

Si el diámetro *n* del objetivo del anteojo se ha escogido suficientemente grande, todos los rayos procedentes de la abertura del diafragma del analizador atravesarán el objetivo, y entonces no hay que cuidar sino de que todos ellos entren en la pupila, pues los dos diafragmas del ocular y de la lente frontal pueden ser de suficiente abertura para que no los intercepten. Para conseguirlo, el mejor medio es *colocar la pupila, lo más exactamente posible, en el plano del anillo ocular, ó mejor dicho, en el de la imagen real del diafragma del analizador que forma el anteojo.* Eligiendo convenientemente el aumento de éste, se consigue que el anillo ocular no tenga un diámetro superior á 4 mm., próximamente, que es la abertura de la pupila, y que todos los rayos penetren por ella.

No es absolutamente preciso que el anillo ocular sea menor que la abertura de la pupila, pues la interceptación que pueden sufrir algunos rayos por los bordes de la misma, no altera la uniformidad de iluminación del diafragma del polarizador, puesto que el anillo ocular es la imagen del diafragma del analizador, que á su vez, según se ha manifestado anteriormente, es la imagen del foco luminoso. De modo que, si la pupila intercepta algunos rayos, disminuirá la intensidad luminosa del campo, pero no la uniformidad de iluminación del mismo. Sin embargo, para obtener un campo muy brillante, se recomienda siempre que el anillo ocular sea menor que la abertura de la pupila. Se deduce de las anteriores consideraciones, *que en el caso de que la pupila se halle situada en el plano del anillo ocular, la variación que pueda tener su posición, dentro de ese plano, por muy grande que sea, no produce alteración ninguna en la uniformidad de iluminación del campo.* Sucede lo contrario cuando la pupila sale del plano del anillo ocular, pues en ese caso, los conos de rayos que parten de los diversos puntos del campo, pueden ser interceptados desigualmente por los bordes de la pupila, por cuya circunstancia se alterará la uniformidad de iluminación. Por eso también no deben emplearse nunca

sino anteojos astronómicos con *ocular convergente*, porque en los de Galileo el anillo ocular se forma dentro del tubo. Generalmente se adopta un aumento de cuatro hasta seis veces. Para poder colocar la pupila exactamente en el plano del anillo ocular, debe colocarse el diafragma de la pieza frontal de modo que aquél se forme un poco fuera de él, porque así coincidirá con la pupila cuando se aplique el ojo á dicho diafragma.

Observando exactamente las indicaciones anteriores, y procurando que la marcha de los rayos luminosos dentro del instrumento sea la explicada, no se originarán errores en las observaciones, debidos á defectos en la iluminación ó en la marcha de los rayos, ni tampoco cambios en la posición del cero del instrumento, ó sea, del momento en que se produce el fenómeno óptico sensible.

Hasta ahora se ha supuesto que no se había intercalado ninguna sustancia activa en el trayecto de los rayos luminosos, como se hace para fijar la posición conveniente del analizador que sirva de punto de partida de las observaciones, ó lo que se llama *colocación en el cero*. Si no sucede eso, es decir, si hay colocada entre los diafragmas del polarizador y del analizador una sustancia de diferente índice de refracción que el aire, y bajo un espesor considerable, la marcha de los rayos luminosos no es la misma que antes. Para enfocar nuevamente el diafragma del polarizador con el anteojo, deberá introducirse más en el tubo el ocular. La imagen de la llama tampoco se formará ya en el diafragma del analizador, y habrá que corregir la posición del foco luminoso.

Las sustancias sólidas y los tubos llenos de disoluciones ó líquidos activos deben centrarse bien con respecto al eje del instrumento, y se cuidará especialmente de que *los tubos estén provistos de diafragmas cuya abertura no ha de ser sino un poco mayor que la de los diafragmas del polarizador y analizador*, con lo cual ningún cono de rayos que corresponda á un punto del campo, será interceptado parcialmente por ellos, en su marcha á través del instrumento. Por último, ha de advertirse que es una práctica viciosa y que puede producir errores, intercalar entre el polarizador y el analizador vidrios coloreados ó celdillas llenas de líquidos absorbentes para depurar la luz empleada.

137. 3. — *Modo de efectuar las observaciones.* — Para evitar repeticiones al describir los diversos polarímetros, conviene indicar ahora, de un modo general, el método que se emplea para efectuar las observaciones.

En los polarímetros que carecen de órgano especial sensible, ó que

éste está constituído sencillamente por la combinación del polarizador y del analizador, y en aquellos otros que lo poseen, ya sea el bicuarzo de Soleil, el diafragma de Laurent ó los aparatos de penumbra, el fenómeno óptico sensible para la vista del observador se produce siempre que el cero del nonius, unido á la montura del analizador, que es movible, coincide, próximamente, con el cero del círculo graduado ó limbo. Dicho fenómeno se reproduce por un giro de 180°, y en ese caso, se dice que el polarímetro tiene dos ceros.

En el polaristrobómetro de Wild, según se indicará detalladamente más adelante, el analizador, que no es movible, está invariablemente unido á las dos láminas de espato superpuestas, con sus secciones principales cruzadas á ángulo recto, que es el órgano sensible. La sección principal del analizador forma con las de las láminas de espato ángulos de 45°. El polarizador es giratorio y su montura está unida al círculo graduado, que arrastra en su movimiento, leyéndose los ángulos por medio de un nonius fijo. El fenómeno óptico sensible se produce cuando la sección principal del polarizador es paralela á las de las láminas de espato, y forma, por consiguiente, un ángulo de 45° con la del analizador. En un giro del polarizador de 360°, el fenómeno óptico sensible se produce cuatro veces, y por consiguiente, se dice que el instrumento tiene cuatro ceros.

Los polarímetros se dividen así en dos grandes grupos: 1.°, con dos ceros, y 2.°, con cuatro ceros. En los primeros, ó sea aquéllos en que el fenómeno sensible se produce dos veces en un giro completo del analizador, el círculo graduado va provisto de dos ceros; en los segundos, la graduación del círculo tiene cuatro ceros.

Para efectuar las observaciones con un polarímetro perteneciente al primer grupo, se ejecutarán las siguientes operaciones. Después de colocar el foco luminoso en la posición adecuada para que se produzca una imagen real precisa de la llama en el diafragma del analizador, se enfoca perfectamente con el anteojo el diafragma del polarizador, que constituye el campo de visión. Haciendo girar convenientemente al analizador se coloca éste varias veces en la posición que corresponde á uno de los ceros del instrumento, y se hacen las lecturas correspondientes con los dos nonius. Intercalada la sustancia activa, se enfoca nuevamente el anteojo y se mueve el analizador hasta que se reproduzca el fenómeno óptico que sirvió para la colocación en el cero. Así que se ha practicado el número suficiente de observaciones y lecturas con los dos nonius, se quita la sustancia activa y se invierte el movimiento del analizador para volver al cero, efectuando en éste varias observaciones. Se halla el pro-

medio de todos los valores angulares correspondientes al cero, en las dos series de observaciones practicadas, y se resta del que se ha deducido después de intercalar la sustancia activa, hallándose, por ese medio, un valor del ángulo de rotación, exento del error de excentricidad del limbo. Se repiten las mismas operaciones, partiendo del otro cero del instrumento, y debe obtenerse el mismo valor para el ángulo de rotación que anteriormente, salvo los errores de observación, siempre que los prismas estén bien construídos y centrados, y que el ángulo de rotación haya permanecido constante durante el tiempo de las observaciones. En cualquier caso, se toma el promedio de los dos valores obtenidos, considerándolo como el verdadero. En los intervalos de las observaciones debe hacerse girar un poco á los tubos que contienen los liquidos activos para neutralizar el error que resulta por la falta del perfecto paralelismo de las caras terminales, que origina espesores variables del medio en las diferentes partes del tubo. En el polaristrobómetro de Wild han de efectuarse las medidas del ángulo de rotación partiendo de los cuatro ceros del instrumento, en forma igual á la indicada anteriormente, adoptando el promedio de los cuatro valores obtenidos.

En los laboratorios donde hay que obtener muchos datos polarimétricos, unos á continuación de otros, bastan las observaciones en el cero, que se efectúan al determinar el primer ángulo de rotación, no practicándose nuevas sino de hora en hora.

Para evitar el acceso al aparato de luz extraña se tiene el laboratorio casi á oscuras, pues las observaciones se facilitan y la sensibilidad del ojo aumenta de este modo considerablemente.

138. 4.—*Determinación del verdadero valor y signo del ángulo de rotación.*

Primer grupo de polarímetros.—Supongamos que el círculo es fijo y sobre él se mueven los nonius unidos á la montura del analizador. La graduación de aquél irá de izquierda á derecha, desde 0° á 180°, repitiéndose otra vez en igual forma. Sea (fig. 73) $A\,A'$ la sección principal del analizador, cuando el instrumento está colocado en uno de los ceros, y $A_1\,A'_1$ la posición que corresponde á la reaparición del fenómeno óptico sensible, después de interponer la sustancia activa; el ángulo

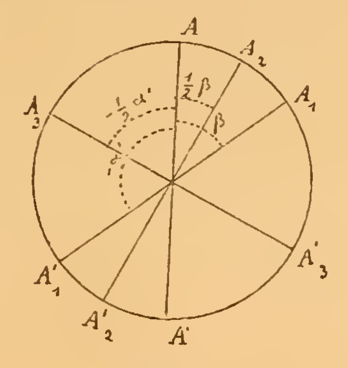


Figura 73.

medido en el círculo será β. Pero este ángulo será el verdadero valor de la rotación, ó quizás no represente más que su exceso sobre $n \times 180^\circ$. Si tratándose de una sustancia activa sólida, el espesor no excede de algunos milímetros, ó en el caso de ser líquida, el tubo que la contiene no pasa de 2 dm. de longitud, el ángulo de rotación, á no estar dotada la sustancia de un poder rotatorio extraordinario, será siempre menor que 180°. De modo que en el caso de ser la sustancia dextrogira, en el ejemplo anterior su ángulo de rotación será:

$$\alpha = + \beta.$$

Si el cuerpo es levogiro y su ángulo de rotación $-\alpha' = -180^\circ + \beta$, (figura 73), la misma posición $A_1 A'_1$ de la sección principal del analizador hará reaparecer el fenómeno sensible, y moviendo aquél en sentido dextrogiro desde la posición del cero del instrumento, se hará en el círculo la misma lectura β. Parecerá, pues, que la sustancia activa es dextrogira y que su ángulo de rotación es igual á β.

Para resolver esta cuestión dudosa, y averiguar si la sustancia es dextrogira con una rotación $\alpha = \beta$; ó bien levogira, con la rotación $-\alpha' = -180^\circ + \beta$, hay que recurrir al medio de observar la sustancia bajo un espesor que sea la mitad del anterior, ó bien, si está en disolución y no se dispone sino de tubos de la misma longitud, reducir á la mitad su concentración. Entonces, cualquiera que sea el signo, la rotación se reducirá á la mitad. Si la sustancia es dextrogira, bastará que se imprima al analizador un giro en sentido dextrogiro de $\frac{1}{2}\beta$ para que se reproduzca el fenómeno sensible; pero si es levogira, la sección principal del analizador tendrá que ocupar, para conseguir igual resultado, la posición $A'_3 A_3$, efectuando un giro, á partir de la primitiva posición, que está medido por el ángulo $A\,O\,A'_3 = 180^\circ - \frac{\alpha'}{2}$; y como

$$-\alpha' = -180^\circ + \beta; \qquad -\frac{\alpha'}{2} = -90^\circ + \frac{\beta}{2};$$

llamando β' al ángulo $A\,OA'_3$,

$$\beta' = 180^\circ - \frac{\alpha'}{2} = 180^\circ - 90^\circ + \frac{\beta}{2} = 90^\circ + \frac{\beta}{2}.$$

Se ve que las lecturas en ambos casos difieren en 90°. De estos razonamientos se deduce que cuando se reduce el espesor ó la concentración á la mitad, el valor que da el polarímetro para el ángulo de rotación es mitad del que se midió en la primera observación, si la sustancia es dextrogira, y la mitad más 90°, si es levogira.

La determinación del signo de la rotación, únicamente, se hace más cómoda y rápidamente, tratándose de líquidos activos, empleando el tubo de longitud variable, de Schmidt-Haensch, que se describirá más adelante.

Después de interponer ese tubo, lleno del líquido activo, entre el polarizador y el analizador, y restablecido el fenómeno sensible, se aumenta en una cantidad muy pequeña la longitud del tubo, con lo cual desaparece dicho fenómeno; si para que reaparezca es necesario hacer girar al analizador hacia la derecha, la sustancia es dextrogira, y levogira, si el giro es hacia la izquierda.

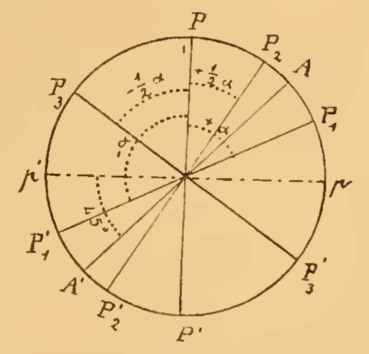


Figura 74.

Segundo grupo de polarímetros.—Polaristrobómetro de Wild.—En la figura 74, PP' es la sección principal del polarizador, al empezar la experiencia, AA', la del analizador, y PP', pp', las de las láminas de espato.

Primer caso. Supongamos que la sustancia activa que se estudia produce una rotación $\alpha < 90°$. Si es dextrogira, cambiará la dirección primitiva de las vibraciones hasta la línea $P_1P'_1$, haciéndola girar un ángulo $+\alpha$. Moviendo el polarizador en sentido levogiro, para que el nonius recorra el círculo graduado en el sentido de la graduación, hasta conseguir que $P_1P'_1$ ocupe la posición PP', volverán á desaparecer las franjas de Savart, y la lectura en el círculo será:

$$\beta = \alpha.$$

Pero si la sustancia es levogira, y ha hecho desviar hacia la izquierda la dirección primitiva de las vibraciones hasta la posición P'_1P_1 un ángulo

$$-\alpha' = -180° + \alpha,$$

el polarizador tendrá que girar, en sentido levogiro, el ángu-

lo P'_1OP', igual al P_1OP, y por consiguiente, se hará en el círculo la misma lectura β que anteriormente.

Reduciendo el espesor, la longitud del tubo, ó la concentración á la mitad, las rotaciones serán también mitad de las obtenidas en la primera experiencia. En la sustancia dextrogira será preciso mover el polarizador, en sentido levogiro, hasta que OP_2 coincida con OP, para que desaparezcan las franjas, y ese giro estará medido por la lectura

$$\beta' = \frac{1}{2}\alpha.$$

En la levogira, OP_3 tendrá que coincidir con Op' para que se produzca el mismo fenómeno, y el giro del polarizador estará medido por la lectura

$$\beta'' = 90^\circ - \frac{1}{2}\alpha';$$

y como

$$-\alpha' = -180^\circ + \alpha; \qquad -\frac{\alpha'}{2} = -90^\circ + \frac{\alpha}{2};$$

$$\beta'' = 90^\circ - 90^\circ + \frac{1}{2}\alpha = \frac{1}{2}\alpha.$$

Siendo iguales las dos lecturas no se consigue nada respecto á la distinción del signo de la sustancia activa, con reducir el espesor ó la concentración á la mitad. Con la reducción de esas cantidades á $\frac{1}{4}$ de sus valores primitivos, el ángulo de rotación, en la sustancia dextrogira, será $\frac{1}{4}$ de α, y ese valor dará la lectura β, es decir,

$$\beta' = \frac{1}{4}\alpha.$$

En la levogira, será, como anteriormente,

$$\beta'' = 90^\circ - \frac{1}{4}\alpha' = 90^\circ - 45^\circ + \frac{1}{4}\alpha = 45^\circ + \frac{1}{4}\alpha.$$

Como las dos lecturas son desiguales, podrá distinguirse cuándo la sustancia es dextrogira, y cuándo levogira.

Segundo caso. $= \alpha > 90^\circ$. El giro del polarizador, cuando la sustancia es dextrogira, tendrá que ser, en sentido levogiro, hasta que P'_1P_1 (fig. 75) coincida con $p'p$; el ángulo de ese giro es $\alpha - 90^\circ$ luego

$$\beta = \alpha - 90^\circ.$$

Si la sustancia levogira produce la rotación $-\alpha'$, será preciso mover el polarizador en sentido levogiro, hasta que la línea P'_1P_1 coincida con $p'p$, para que desaparezcan las franjas de Savart, en cuyo caso el giro será de $90^\circ - \alpha'$, y la lectura en el círculo

$$\beta' = 90^\circ - \alpha';$$

pero como

$$-\alpha' = -180^\circ + \alpha,$$

$$\beta' = 90^\circ - 180^\circ + \alpha = \alpha - 90^\circ,$$

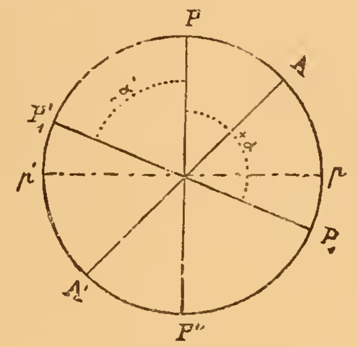


Figura 75.

cuya lectura es igual á la obtenida para la sustancia dextrogira. Reduciendo el espesor ó la concentración á la mitad, la lectura para la sustancia dextrogira será:

$$\beta' = \frac{\alpha}{2};$$

y para la levogira,

$$\beta'' = 90^\circ - \frac{1}{2}\alpha';$$

y como

$$-\alpha' = -180^\circ + \alpha; \qquad -\frac{1}{2}\alpha' = -90^\circ + \frac{\alpha}{2};$$

$$\beta'' = 90^\circ - 90^\circ + \frac{\alpha}{2} = \frac{\alpha}{2}.$$

Las lecturas para las dos sustancias son iguales.

Si se reduce el espesor ó la concentración á $\frac{1}{4}$:

Sustancia dextrogira. Lectura $= \beta' = \frac{\alpha}{4}$.

Sustancia levogira... » $\beta'' = 90^\circ - \frac{1}{4}\alpha' = 90^\circ - 45^\circ + \frac{\alpha}{4} = 45^\circ + \frac{\alpha}{4}$

Estos valores son los mismos que se obtuvieron en el primer caso.

De igual modo que en el primer grupo de polarímetros, en el de Wild puede determinarse el signo de la rotación directamente, por medio del tubo de longitud variable de Schmidt-Haensch. Supongamos que en el polaristrobómetro se ha hecho la lectura β al efectuar el giro P_1OP (fig. 74) ó el P_1Op (fig. 75); si se alarga una cantidad muy pequeña el tubo, lleno de una disolución dextrogira, será preciso continuar un poco el giro del polarizador en el mismo sentido levogiro, para que desaparezcan las franjas de Savart. Si la sustancia es levogira, el giro que se ha de imprimir al polarizador será en sentido dextrogiro.

5.—*Descripción de los diversos polarímetros.*

A.—Polarímetros de extinción.

139. *a.—Aparato de polarización de Biot-Mitscherlich.*—Este instrumento, construido primeramente por Biot, y que es el más sencillo de todos los polarímetros, se compone: de un pie, el polarizador, el analizador y el círculo graduado. Más tarde se le dotó de un pequeño diafragma circular, á cuya distancia se acomodaba la vista del observador, y para aumentar la intensidad luminosa se colocó en la extremidad del instrumento dirigida al foco luminoso una pequeña lente convexa condensadora.

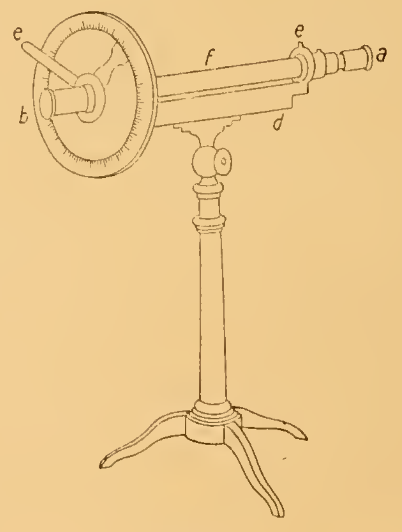


Figura 76.

El aparato de Mitscherlich es el dibujado en la figura 76.

Los prismas de polarización están colocados en las extremidades de una canal horizontal de latón ó madera. El polarizador y la lente condensadora se hallan dentro de un tubo de latón *a*, que puede girar cuando sea preciso, ó que-

dar inmóvil, apretando el tornillo *e*. La montura giratoria del analizador *b* está unida á una palanca *c*, y dos nonius opuestos, que se mueven en el plano de un círculo graduado, que está fijo, sirven para efectuar las lecturas de los ángulos de rotación. El círculo está dividido en grados, y con los nonius pueden apreciarse décimos de esa unidad. Entre los prismas se coloca el tubo *f*, que contiene el líquido activo, y cuya longitud es, usualmente, de 20 centímetros. Otro perfeccionamiento, con respecto al aparato de Biot, fué la adición de un pequeño anteojo delante del analizador.

Para emplear el instrumento es indispensable usar luz homogénea, por ejemplo, la amarilla del sodio, y por consiguiente, medir las rotaciones para la raya *D*. Para fijar la posición del cero se emplea el tubo vacío ó lleno de agua, y se hace girar el analizador hasta que se produzca la máxima oscuridad. Si el campo de visión es bastante grande, no se consigue que se oscurezca totalmente, sino la aparición de una franja negra vertical, cuyos bordes se desvanecen como una penumbra (fig. 77), y lo que se trata de obtener por medio del movimiento del analizador hacia la derecha ó hacia la izquierda, es que la parte media de la franja oscura pase lo más exactamente posible por el centro del campo. Como esta experiencia se repite muchas veces, se adopta el promedio de las lecturas en el círculo como valor angular correspondiente al cero del instrumento. Si se desea que ese valor sea nulo, esto es, que coincidan los ceros del nonius y del círculo, lo cual, por lo demás, no es necesario, se hace desde luego esa coincidencia, y después, aflojando el tornillo *e* (fig. 76), se mueve el polarizador hasta que la franja oscura pase por el centro del campo.



Figura 77.

Colocado en el sitio adecuado el tubo lleno con la disolución activa aparece otra vez claro el campo, y es preciso hacer girar al analizador un ángulo determinado, que es el de rotación de la sustancia que se estudia, para que aparezca nuevamente la franja oscura en posición céntrica. Se repite la misma operación partiendo del cero situado á 180° del anterior. Por lo que se refiere á la manera de efectuar las observaciones y de determinar el signo y la magnitud de la rotación, véase lo dicho anteriormente (137) y (138).

B.—Polarímetros cromáticos.

140. *a.—Polarímetro de Robiquet.*— Robiquet hizo el aparato de Mitscherlich bastante más sensible, adicionando al polarizador el

bicuarzo de Soleil, cuya teoría se expondrá á continuación. El polarímetro de Robiquet está dibujado en la figura 78. Una canal de latón, de sección semicircular *ab*, que se cubre con una tapa articulada de igual forma, de manera que el conjunto constituye un tubo cilíndrico, sostiene en su extremidad *a*, en una montura fija, el nicol polarizador *d*, delante del cual se halla la lente condensadora *e*, y detrás, en *f*, el bicuarzo de Soleil. En la otra extremidad de la canal se encuentra el analizador giratorio *g*, y un pequeño anteojo de Ga-

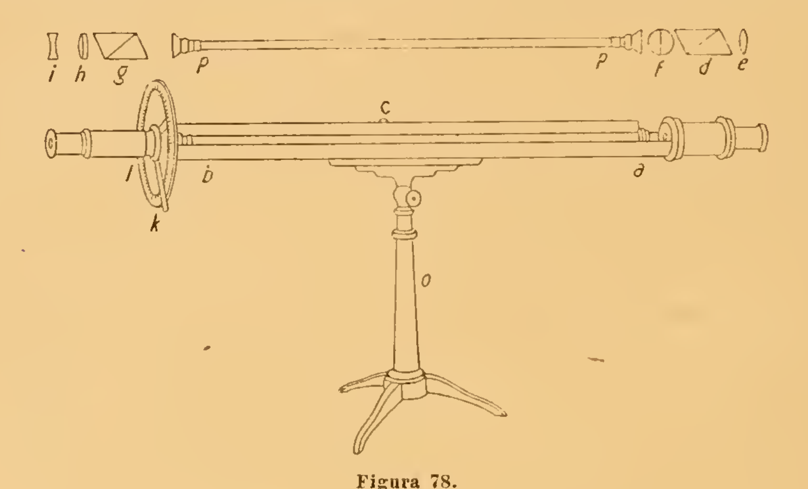


Figura 78.

lileo, compuesto del objetivo *h* y del ocular *i*. El movimiento del analizador se efectúa con auxilio de la palanca *k*, y el giro se mide en el círculo graduado *l*. En la canal pueden colocarse los tubos de cristal *pp* llenos con los líquidos que se estudien. Todos estos órganos están sostenidos por un soporte *o*.

Teoría del bicuarzo de Soleil.—El bicuarzo se compone de dos placas de cuarzo de igual espesor, talladas normalmente al eje óptico y yuxtapuestas; una es dextrogira y la otra levogira. La última talla y pulimento los reciben después de estar pegadas las dos placas; así es, que ofrecen exactamente el mismo espesor. Si incide sobre el bicuarzo luz blanca, polarizada rectilíneamente por el nicol *d*, sufrirán, en su marcha á través de las dos placas, rotaciones contrarias las diferentes radiaciones de que aquélla se compone, y el analizador no dejará pasar aquellas cuyas vibraciones sean perpendiculares á su sección principal. Si eso sucede á los rayos amarillos, los demás constituirán por su reunión un color de tono violeta azulado débil, el cual pasará al color azul ó al rojo al más pequeño giro que se im-

prima al analizador hacia la derecha ó hacia la izquierda. Ese color se denomina, según sabemos, *tinta sensible ó de paso*. Puesto que las dos mitades del bicuarzo sólo pueden tener el mismo color de la tinta sensible, cuando las vibraciones de sus rayos amarillos formen un ángulo de 180°, es decir, cuando hayan girado á uno y otro lado de la dirección primitiva de vibración 90°, ó bien cuando coincidan, esto es, que el giro á un lado y otro de la primitiva dirección sea de 180°, se deduce que el bicuarzo ha de tener un espesor de $3^{mm},75$ ó de $7^{mm},50$, pues siendo, según Biot, la rotación del color amarillo medio, para un espesor de 1^{mm}, igual á 24°, las que corresponden á los anteriores espesores serán:

$$3{,}75 \times 24^\circ = 90^\circ$$

$$7{,}50 \times 24^\circ = 180^\circ.$$

En el primer caso, el analizador ha de tener su sección principal paralela á la del polarizador para que se produzca la tinta sensible; y en el segundo caso, perpendicular. Si á partir de cualquiera de esas posiciones, se hace girar un poco al analizador, una de las mitades del bicuarzo ofrecerá el color rojo y la otra el azul. Este contraste de colores es más sensible que el de la iluminación y oscuridad del polarímetro de Mitscherlich.

Manera de efectuar las observaciones.—El aparato de Robiquet exíge el empleo de la luz blanca, y mide los ángulos de rotación para el color amarillo medio, los cuales se designan por α_j. Aunque el plano de separación de las dos mitades del bicuarzo puede tener una dirección cualquiera, conviene que sea normal á las caras que limitan las placas. Con el anteojo se ha de enfocar perfectamente la intersección de ese plano con la cara anterior del bicuarzo. Haciendo girar el analizador en sentido conveniente, se consigue fácilmente que las dos mitades de la placa de Soleil ofrezcan la tinta sensible, y por consiguiente, igualdad de intensidad luminosa. La posición del analizador entonces es uno de los dos ceros del aparato, el otro se encuentra á 180° del anterior. Si se coloca ahora el tubo que contiene el líquido activo, en el lugar destinado al objeto, desaparece la igualdad de tintas del bicuarzo, y para restablecerla es preciso mover el analizador; conseguido ese objeto, el ángulo de giro es α_j.

Para reconocer si la sustancia ensayada es dextrogira ó levogira, es preciso determinar, una vez para siempre, en cada aparato la posición que ocupa en el bicuarzo el color azul ó el rojo, cuando se

intercala una sustancia activa, cuyo signo sea conocido de antemano, como una disolución de azúcar. Si á la que se ensaya corresponde la misma posición de esos colores, será dextrogira, y en caso contrario levogira. Además, en una disolución dextrogira el restablecimiento de la igualdad de coloración en las dos mitades del campo se obtiene cuando se hace girar al analizador en el sentido del movimiento de las agujas de un reloj, mientras que en otra levogira el movimiento es inverso.

El error medio de las medidas de rotaciones con ese polarimetro no excede de ± 4 minutos.

El aparato de Robiquet tiene muchos defectos: en primer lugar, no permite sino las medidas de los ángulos α_j, de modo que no puede emplearse con luz monocromática; en segundo, las medidas polarimétricas no son exactas, pues después de interponer la sustancia activa, sobre todo cuando ésta tiene color propio, la tinta sensible no ofrece el mismo tono que antes, cuando se hizo la observación del cero, originándose así errores sistemáticos, de imposible comprobación; por último, este polarímetro no puede usarse por los que tienen el defecto del daltonismo. Por estas razones apenas está hoy en uso y no sirve, á lo sumo, sino para una determinación aproximada de los ángulos de rotación.

C. — Polarímetros de franjas.

141. *a.—Polaristrobómetro de Wild.*— Este aparato, ideado por Wild el año 1864, y que en la actualidad tiene un empleo muy limitado, da mejores resultados que los descritos anteriormente. Su especialidad consiste en que se interpone entre el polarizador y el analizador un polariscopio de Savart, con lo cual se originan una multitud de franjas paralelas de interferencia, alternadamente oscuras y claras con luz monocromática y que desparecen, por lo menos, en el centro del campo, en posiciones determinadas del polarizador, que es giratorio, estando fijo el analizador. Este fenómeno, que puede observarse con mucha precisión, es el que sirve para la colocación del instrumento en cero y para la medida de los ángulos de rotación. Se emplea, generalmente, la luz amarilla del sodio, pero puede usarse también cualquiera otra monocromática.

La disposición del polaristrobómetro puede verse en la figura 79.

La luz que penetra por *a* en el tubo *b*, atraviesa primero el diafragma circular *c* (10 mm. de diámetro) y después el polarizador *d*. La montura de éste va unida invariablemente al círculo graduado *e*

y puede girar con éste alrededor de un eje horizontal. Los rayos polarizados atraviesan después el tubo *f* donde está contenida la disolución activa, y entran en el ocular, que es fijo, y constituye el polariscopio de Savart. Se compone del órgano *g*, constituído por dos placas de espato de Islandia, de un espesor de 3 mm. próximamente, talladas á 45° del eje óptico, y unidas después con un cemento, de tal modo, que sus secciones principales quedan cruzadas á ángulo recto. Siguen después dos lentes *h*, *i*, que constituyen un ante-

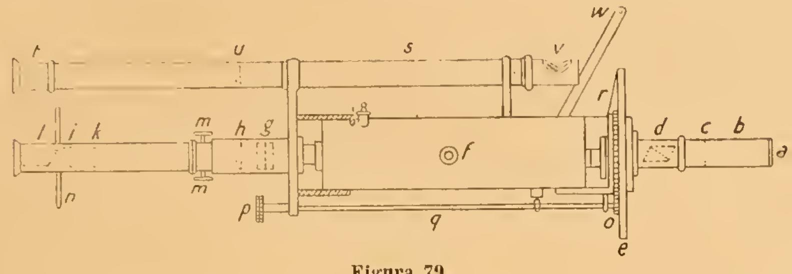


Figura 79.

ojo de débil aumento (unas cinco veces). Entre ellas, y en el foco del objetivo *h*, se encuentra un diafragma *k*, de 4 mm. de abertura, con retículo compuesto de dos hilos cruzados en forma de X. Sigue, por último, el analizador *l*, fijo en su montura, de modo que su sección principal está comúnmente en posición horizontal. Con dicha sección principal deben formar ángulos de 45° las de la doble placa *g*, con lo cual es excusado decir que los órganos *g*, *l* deben estar invariablemente unidos, para cuyo fin, el tubo del ocular tiene un pequeño diente que se introduce en una ranura del tubo exterior, y así, en los movimientos de aquél para conseguir la enfocación, no se altera la posición respectiva de la placa *g* y del analizador *l*. El polariscopio se introduce en un tubo corto, y admite dentro de él un pequeño giro aflojando los tornillos *m*, *m*. Esa disposición se utiliza para poner en cero el polarímetro. Por último, en *n* se puede colocar una pantalla para interceptar toda luz extraña.

Para el giro del polarizador *d*, su montura se introduce en un anillo fijo de que está provista la canal donde se colocan los tubos con disoluciones activas. La placa del círculo graduado tiene en la parte dirigida hacia el observador una rueda dentada, y con ella engrana el piñón *o*, unido á la varilla *q*, que termina en el botón *p*, al alcance de la mano del observador. Las lecturas de los ángulos se hacen por medio de un nonius fijo *r*, el cual se enfoca con el anteojo *s*; en la extremidad de éste hay una abertura con un espejo metálico

inclinado r, que refleja hacia el nonius la luz de una pequeña lámpara colocada en el brazo w; dicho espejo tiene un agujero circular para el paso de los rayos. Hay que advertir, finalmente, que en el aparato pueden colocarse tubos para líquidos activos hasta de 22 centímetros de longitud.

Modo de efectuar las observaciones.—Después de colocar en el instrumento un tubo vacío, se enfoca perfectamente con el ocular el retículo; se hace girar al polarizador por medio del botón p, hasta encontrar una posición en que aparezca el campo cruzado por una multitud de franjas oscuras paralelas (fig. 80, I). Prosiguiendo el giro, comienzan aquéllas á debilitarse, y se llega, por último, á una posición en la cual aparece en el campo una faja iluminada, sin franjas oscuras. Por movimientos lentos con el botón p, se tratará de situar en el centro del campo esa faja clara, de modo, que todavía se vean, á iguales distancias de los hilos del retículo, á derecha é izquierda, restos de las franjas oscuras (fig. 80, II). En esa posición se hará la primera lectura en el círculo. Si se hace girar más al polarizador, las franjas oscuras llegarán otra vez á destacarse fuertemente, después se debilitarán hasta llegar á su parcial desaparición, y en un giro completo del círculo se observarán estos fenómenos cuatro veces, en posiciones que distan entre si 90°. En cada una de ellas, los restos de las franjas tienen una figura especial, que debe grabarse bien en la memoria. La desaparición de las franjas en el centro corresponde á las posiciones del polarizador en que su sección principal coincide con una de las de las láminas de espato, mientras que si forman ángulos de 45°, aparecen dichas franjas con el mayor contraste.

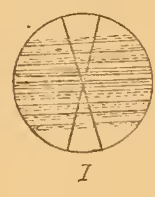




Figura 80.

En el caso de que la banda iluminada, al desaparecer parcialmente las franjas oscuras, sea demasiado ancha para que pueda situarse dentro del campo, de manera que aparezcan todavía visibles, á su derecha é izquierda, restos de las bandas oscuras, se debe disminuir la intensidad del foco luminoso, hasta que se estreche suficientemente la faja brillante.

Este estrechamiento depende de que la vista es tanto más sensible para apreciar diferencias de intensidad luminosa, cuanto menor es la cantidad total de luz, de modo que percibe las franjas, en este caso, hasta el mismo momento en que desaparecen realmente. Si se ha hecho girar al polarizador hasta uno de los ceros del aparato, y

se sustituye el tubo vacío por otro que contenga la sustancia activa, aparecerán nuevamente las franjas. Por el paso de los rayos á través de la sustancia activa, ha girado el plano de polarización un ángulo determinado, y para que nuevamente sea paralelo á una de las secciones principales de las láminas de espato del polariscopio, será preciso hacer girar al polarizador un ángulo igual en sentido contrario al de la rotación, volviendo entonces á desaparecer las franjas. Ese ángulo de giro del polarizador será, pues, igual á la rotación de la sustaucia activa.

El círculo graduado debe moverse en sentido contrario al de las agujas de un reloj, cuando la sustancia activa es dextrogira, y en el mismo sentido cuando es levogira.

Si la graduación del círculo va de izquierda á derecha, como sucede comúnmente, en una sustancia dextrogira las lecturas serán mayores que las correspondientes á la colocación en cero del instrumento, y menores en las levogiras.

El error modio de las observaciones con el polaristrobómetro es de $\pm$ 3 minutos, próximamente.

142. *b.—Polarímetro repetidor de Nodot.*

Nodot (*) ha construído en estos últimos años un polarímetro repetidor, utilizando las franjas de extinción que se producen en el espectro. La luz bianca polarizada atraviesa una placa compuesta de dos cuarzos yuxtapuestos, de rotaciones contrarias y de igual espesor, á continuación de la cual se encuentra la ranura de un espectroscopio de visión directa, que se coloca perpendicularmente á la línea de intersección de los dos cuarzos; y por último, un analizador.

Los cuarzos producen dos espectros superpuestos, con franjas de absorción que se corresponden cuando las secciones principales del polarizador y del analizador son paralelas.

La interposición de un cuerpo activo desplaza á las dos franjas en sentido contrario, y para hacerlas coincidir nuevamente en el mismo punto del espectro, es preciso que gire el analizador un ángulo determinado, que es la medida de la rotación del cuerpo activo interpuesto, para el color correspondiente al punto del espectro en que se efectúa la coincidencia. El aparato puede ser repetidor, porque si después de practicada la operación anterior, se retira del aparato el cuerpo activo, y se establece la coincidencia de las dos franjas, que

---

(*) Nodot: *Rev. des Travaux scientifiques,* IX-638 (1888).

habrá desaparecido, por medio del polarizador, y á continuación se vuelve á colocar la sustancia activa, moviendo ahora el analizador para restablecer la coincidencia de las bandas oscuras, el ángulo total de giro del analizador será doble del de rotación. Repitiendo la operación tres veces, el ángulo será tres veces el de rotación, y así sucesivamente; y se obtendrán así para la disminución de los errores las ventajas inherentes á los goniómetros repetidores, en Geodesia.

D. — Polarímetros de penumbra.

143. En esta clase de polarímetros el órgano sensible está construído de tal modo, que el campo de visión aparece dividido en dos ó más partes, las cuales, en una posición determinada del analizador, adquieren igual intensidad luminosa, semejante á una penumbra. Esta posición es el cero del instrumento. Por esa circunstancia, estos polarímetros se llaman *de penumbra.* Se componen, principalmente, de una lente condensadora, el polarizador, que no está constituído, de ordinario, por un solo prisma, el analizador y un anteojo.

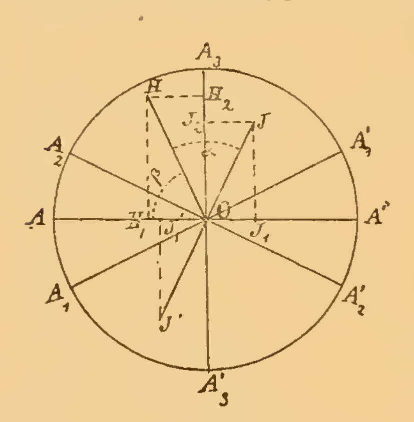


Figura 81.

Para estudiar el caso más sencillo, supongamos que el polarizador está dispuesto de modo que produzca un campo como el $A_3 A' A'_3 A$ (fig 81), el cual aparece dividido por la recta $A_3\ A'_3$ en dos mitades iguales. Los rayos que proceden de la parte del campo situada á la izquierda de $A_3 A'_3$ están polarizados rectilíneamente, siendo OH la dirección de sus vibraciones, mientras que los de la derecha vibran en la dirección OJ. Según sabemos, el analizador no deja pasar sino los rayos que vibran paralelamente á su sección principal. Sean ahora, $OH = a$; $OJ = b$, las amplitudes respectivas de esas vibraciones, las cuales difieren muy poco entre sí, según veremos más adelante. El ángulo $HOJ = \alpha$ se hace generalmente menor que 10°. Supongamos que la sección principal del analizador biseca, próximamente el ángulo HOJ, suplementario del α, y coincide su traza con la línea AA'; llamemos β al ángulo AOH. En esa posición, el

analizador no dejará pasar de la vibración OH sino su componente

$$OH_1 = a \cos \beta;$$

y de la vibración OJ, la componente,

$$OJ_1 = b \cos (180^\circ - (\alpha + \beta)) = - b \cos (\alpha + \beta) =$$
$$= - b \cos \alpha \cos \beta + b \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta.$$

Si las direcciones de vibración OH, OJ se van aproximando una á otra, el ángulo α disminuirá, y aumentarán el β y el

$$JOA' = 180^\circ - (\alpha + \beta),$$

y por consiguiente, disminuirán sus cosenos. De ese modo, las componentes OH_1 y OJ_1 irán siendo cada vez menores. Al ángulo α se le denomina *ángulo de penumbra.* Para $\beta = 90^\circ$, $OH_1 = o$; es decir, que cuando la sección principal del analizador es perpendicular á la dirección de las vibraciones en la mitad de la izquierda del campo, ésta aparecerá oscura. De igual modo, $OJ_1 = o$, cuando el ángulo $JOJ_1 = 90^\circ$, en cuyo caso se oscurecerá la mitad de la derecha. Para pasar de una posición á otra el analizador ha girado el ángulo A_1OA_2, que es igual al α, por tener sus lados respectivamente perpendiculares y dirigidos en el mismo sentido. Así se puede medir el ángulo de penumbra.

Las dos mitades del campo tendrán igual intensidad cuando sea

$$OH_1 = OJ_1;$$

puesto que las intensidades de las vibraciones son proporcionales á los cuadrados de sus amplitudes. Para hallar el valor de β, que corresponde á la igualdad de iluminación de las dos mitades del campo, igualemos los valores de OH_1 y OJ_1, hallados anteriormente, y resultará:

$$a \cos \beta = - b \cos \alpha \cos \beta + b \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta,$$
$$a = - b \cos \alpha + b \operatorname{sen} \alpha \tan \beta,$$
$$\tan \beta = \frac{a + b \cos \alpha}{b \operatorname{sen} \alpha}.$$

Si $a = b$,

$$\tan\beta = \frac{a\,(1+\cos\alpha)}{a\,\mathrm{sen}\,\alpha} = \frac{1+\cos\alpha}{\mathrm{sen}\,\alpha} = \frac{2\cos^2\frac{a}{2}}{2\,\mathrm{sen}\,\frac{a}{2}\,\cos\frac{\alpha}{2}} = \cot\frac{\alpha}{2}.$$

Por consiguiente, los ángulos β y $\frac{\alpha}{2}$ son complementarios.

Cuando la sección principal del analizador forme con OH un ángulo β, cuyo valor se deduce de la anterior ecuación, las dos mitades del campo aparecerán igualmente iluminadas. Si colocamos ahora la sección principal del analizador dentro del ángulo de penumbra α, y bisecándolo próximamente, en $A_3\,A'_3$, formando un ángulo β' con OH, las componentes de las vibraciones que dejará aquél pasar serán las OH_2, OJ_2, cuyos valores son:

$$OH^2 = a\cos\beta',$$

$$OJ_2 = b\cos(\alpha - \beta') = b\cos\alpha\cos\beta' + b\,\mathrm{sen}\,\alpha\,\mathrm{sen}\,\beta'.$$

Para obtener la igualdad de iluminación de las dos mitades del campo, será preciso que $OH_2 = OJ_2$; ó bien,

$$a\cos\beta' = b\cos\alpha\cos\beta' + b\,\mathrm{sen}\,\alpha\,\mathrm{sen}\,\beta',$$

$$a = b\cos\alpha + b\,\mathrm{sen}\,\alpha\tan\beta',$$

$$\tan\beta' = \frac{a - b\cos\alpha}{b\,\mathrm{sen}\,\alpha}.$$

Si $a = b$,

$$\tan\beta' = \frac{a\,(1-\cos\alpha)}{a\,\mathrm{sen}\,\alpha} = \frac{2\,\mathrm{sen}^2\frac{\alpha}{2}}{2\,\mathrm{sen}\,\frac{\alpha}{2}\cos\frac{\alpha}{2}} = \tan\frac{\alpha}{2}.$$

Esta fórmula proporciona un valor de β' que determina la posición de la sección principal del analizador, en la región del ángulo α, correspondiente á la igualdad de iluminación de las dos mitades del campo.

Esta nueva posición del analizador produce una intensidad luminosa del campo, mucho mayor que la primera, pues llamando I é I' á sus intensidades en los dos casos:

$$\left. \begin{array}{l} I = \overline{OH_1}^2 = a^2 \cos^2 \beta \\ I' = \overline{OH_2}^2 = a^2 \cos^2 \beta' \end{array} \right\} \text{ Y siendo } \beta > \beta', \quad \cos^2 \beta < \cos^2 \beta'; \quad I < I'$$

A medida que disminuye el ángulo de penumbra, β va aproximándose á 90°, y su coseno á cero, y β' tiende á cero y su coseno á la unidad.

Pero como la vista aprecia mejor diferencias de intensidad luminosa, cuando ésta no es considerable, no puede aprovecharse la segunda posición del analizador, y se utilizará siempre la primera para observar el fenómeno de la igualdad de iluminación de las dos mitades del campo, cuya posición se adoptará como cero del aparato. Haciendo girar el analizador 180°, su sección principal ocupará la misma posición que anteriormente, de modo que habrá dos ceros que distan 180°

Puesto que el aparato de polarización en los polarímetros de penumbra está dispuesto de tal modo que a y b son casi iguales, los cosenos de los ángulos $HOH_1 = \beta$ y $JOJ_1 = 180° - (\alpha + \beta)$ tendrán que ser también iguales para que lo sean OH_1 y OJ_1, es decir,

$$\cos \beta = \cos (180° - (\alpha + \beta)).$$

Unicamente haciendo $\beta = 90° - \frac{\alpha}{2}$, podrá verificarse la anterior igualdad, pues entonces,

$$\text{sen } \frac{\alpha}{2} = \cos \left(180° - \left(\alpha + 90° - \frac{\alpha}{2} \right) \right) = \cos \left(90° - \frac{\alpha}{2} \right) = \text{sen } \frac{\alpha}{2}.$$

En ese caso, la sección principal del analizador biseca el ángulo HOJ', suplementario del α, ó es perpendicular á la bisectriz del ángulo de penumbra.

No es esencial, como puede comprenderse bien, que la separación de las dos mitades del campo sea una linea recta; puede ser un círculo, y una de las partes del campo estar contenida dentro de la otra. Tampoco hay inconveniente en que el campo se divida en tres partes por medio de dos cuerdas paralelas del círculo, con tal de que en las que forman los extremos del campo la dirección de vibración sea la misma.

144. *Influencia del foco luminoso.*—En las siguientes consideraciones generales supondremos, para simplificar, que el campo sólo

se divide en dos partes, pues los resultados á que se llegue podrán aplicarse fácilmente á los casos de campos triples y cuádruples. Si se ilumina un aparato de penumbra con una luz monocromática cualquiera, correspondiente á una sola longitud de onda, se coloca el analizador en la posición del cero, esto es, en la que produce igualdad de iluminación en las dos mitades del campo, y se intercala entonces entre el polarizador y el analizador una sustancia activa, las dos direcciones de vibración del campo girarán un mismo ángulo en determinado sentido. El ángulo α de penumbra permanecerá, pues, constante. Para medir ese ángulo de giro, se moverá el analizador hasta que reaparezca la igualdad de iluminación de las dos mitades del campo. Si la sección principal no ocupase la misma posición con respecto á las dos nuevas direcciones de vibración que la que tenia antes de la interposición de la sustancia activa, su giro no daría exactamente el valor de la rotación que han experimentado aquellas vibraciones. La posición de la sección principal del analizador, con respecto á una de las vibraciones, está determinada por el valor de β, deducido de la fórmula

$$\tan \beta = \frac{a + b \cos \alpha}{b \operatorname{sen} \alpha} = \frac{a}{b} \frac{1}{\operatorname{sen} \alpha} + \cot \alpha;$$

y siendo constante el ángulo α, el valor de β no depende sino de la relación $\frac{a}{b}$. Si ésta se altera al atravesar los rayos la sustancia activa, variará el ángulo β; pero eso no sucede con luz homogénea, pues los rayos de diferente dirección de vibración se debilitan en igual proporción por las reflexiones totales y absorción que experimentan al atravesar la sustancia activa, de modo que la relación $\frac{a}{b}$ es constante. Se puede así formular el siguiente principio:

Con luz monocromática el ángulo que ha de girar el analizador para el restablecimiento de la igualdad de iluminación de las dos mitades del campo, es igual á la rotación de la sustancia activa.

En los aparatos de penumbra es completamente indispensable que los diferentes órganos ópticos estén dispuestos de manera que la marcha de los rayos luminosos á través de ellos sea la que se ha indicado en otro lugar (136). Si no fuera asi, y por la interposición de la sustancia activa sufrieran interceptación solamente los conos de rayos correspondientes á una mitad del campo, se alteraría la igual-

dad de iluminación de dichas mitades, originándose cambios en la posición del cero. No puede prescindirse tampoco de que la luz que incida sobre el polarizador presente una completa uniformidad, independiente de la distribución de la intensidad luminosa en la llama.

Queda ahora por averiguar los cambios que experimenta la posición del cero del polarímetro cuando se emplean diferentes clases de luces homogéneas, en los aparatos cuyo polarizador no es simétrico, como en los de Laurent y Lippich, en los cuales la luz correspondiente á una de las mitades del campo atraviesa mayor espesor de medios absorbentes que la que ilumina á la otra. La relación de las intensidades luminosas de ambas mitades del campo varía, á consecuencia de ello, con la longitud de onda de la radiación empleada, y también la posición del cero. En tanto que se trabaja con luz monocromática, esas variaciones del cero adquieren poca importancia, llegando su valor á muy pocos segundos; sin embargo, en las medidas de precisión deben tenerse en cuenta, tanto más, cuanto que en los aparatos de penumbra más perfeccionados, los errores medios no se cuentan sino por segundos. Otra cosa sucede cuando se emplea luz blanca, como en todos los sacarímetros de penumbra, que describiremos más adelante. Entonces, la luz de una de las mitades del campo, no sólo se debilita, sino que adquiere otra composición, puesto que las reflexiones totales y absorciones cambian con la longitud de onda. Con el empleo de luces blancas de diversas especies, se pueden originar variaciones en la posición de cero, cuyo valor puede llegar á nueve segundos. Si se considera la diversa composición de la luz que ilumina á ambas mitades del campo, compréndese fácilmente que el error en la posición del cero llegue á alcanzar el valor de un minuto, cuando se interpone entre el polarizador y el analizador una sustancia colorante, por ejemplo, una placa de bicromato de potasio, que absorbe fuertemente algunas radiaciones luminosas.

145. *Cálculo de la sensibilidad del procedimiento.*—La exactitud que puede obtenerse con los aparatos de penumbra depende de la facilidad con que es dado apreciar las más pequeñas diferencias de intensidad luminosa en las dos mitades del campo. Si se hace girar al analizador, desde la posición en que resulta la igualdad de iluminación, el pequeño ángulo $\Delta\beta$, la diferencia de intensidad que resultará entre las dos mitades del campo puede representarse por p, expresada en tanto por 100 de la intensidad primitiva. Bajo el supuesto de que cuando está el aparato en el cero, la sección principal del analizador biseca el ángulo suplementario del α, se demuestra fá-

cilmente que, entre las tres cantidade α, $\Delta\beta$, p, existe la siguiente relación:

$$p = 400 \frac{\Delta\beta}{\tan\frac{\alpha}{2}};\ (*)$$

cuando se expresa $\Delta\beta$ en arco, cuyo radio es la unidad. El valor de $\Delta\beta$ en segundos se deduce de la siguiente proporción:

$$\Delta\beta : \pi :: \Delta\beta'' : 648.000'';$$

despejando $\Delta\beta$, y llevando su valor á la relación anterior:

$$p = 400 \frac{\pi\Delta\beta''}{648.000''} \cdot \frac{1}{\tan\frac{\alpha}{2}} = 0{,}00194 \frac{\Delta\beta''}{\tan\frac{\alpha}{2}};$$

y despejando $\Delta\beta''$,

$$\Delta\beta'' = \frac{p \, . \tan\frac{\alpha}{2}}{0{,}00194}.$$

Supongamos, por ejemplo, que la sensibilidad de la vista no pasa de apreciar una diferencia de intensidad $p = 2$ por 100, se deducirá de la última fórmula que

$$\Delta\beta'' = \frac{2}{0{,}00194} \tan\frac{\alpha}{2}.$$

Cuanto más pequeño sea el ángulo α, tanto menor será $\Delta\beta''$, que es el limite del error angular que puede cometerse al fijar la posición del cero del instrumento.

En el siguiente cuadro se consignan los valores de $\Delta\beta''$, correspondientes á diversos de α, cuyos valores se han calculado por medio de la fórmula anterior.

Valores de α =	10°	8°	6°	4°	2°	1°	30′
Idem de $\Delta\beta''$ =	90″	72″	54″	36″	18″	9″	4″

(*) Una elegante deducción de esta fórmula contiene la interesante «Nota sobre las condiciones de máxima sensibilidad del polarimetro de Laurent» del sabio Académico D. José María de Madariaga, publicada en la *Revista de los Progresos de las Ciencias Exactas, Físicas y Naturales,* tomo XXII, números 8.° y 9.°, páginas 465 á 468.

En virtud de las deducciones anteriores, ha de escogerse el ángulo de penumbra lo más pequeño posible para disminuir el error de determinación de la posición del cero; pero, como al mismo tiempo que se hace más pequeño ese ángulo, disminuye la iluminación del campo cuando el aparato está en cero, no debe pasar la disminución del ángulo de penumbra de un cierto límite, que depende del poder del foco luminoso; porque, de otro modo, la sensibilidad de la vista disminuye y la cantidad p aumenta, haciéndose también mayor $\Delta\beta''$. Con un determinado foco luminoso será, pues, $\Delta\beta''$ un mínimo para un cierto valor de α, y, éste último, será tanto menor cuanto más intenso sea el foco. Se puede formular así la siguiente regla:

Se escoge el foco luminoso de gran intensidad y el ángulo de penumbra, lo más pequeño posible, pero sin que la vista tenga que esforzarse demasiado para apreciar el momento de igualdad de iluminación de las dos mitades del campo.

146. *Determinación de la posición del cero.*—Se emplean varios métodos para efectuar esa determinación, y sólo explicaremos los más usuales, los cuales dan todos buenos resultados si se aplican bien.

Cuando se mueve bastante rápidamente el analizador de uno á otro lado de la posición de igual iluminación de las dos mitades del campo, y se ha enfocado perfectamente la línea que los separa, la impresión que recibe la vista es como si una faja oscura, paralela á dicha línea, se moviera desde la mitad que se ilumina hacia la que se oscurece. Aunque ese efecto es puramente subjetivo, pues en realidad, y estando bien iluminado el aparato, la intensidad luminosa es uniforme dentro de cada mitad del campo, se aprovecha para determinar la posición exacta de igual iluminación, que será la que corresponde al momento en que el centro de esa aparente faja oscura pase por la línea de separación de los dos campos. Siguiendo este procedimiento, se detiene el analizador demasiado pronto, pero esa circunstancia no puede originar ningún error, cuando se toma el promedio de muchas observaciones, partiendo de puntos situados á uno y otro lado del cero.

Otro procedimiento empleado muy frecuentemente es el siguiente: se hace mover el analizador rápidamente, varias veces, á un lado y otro del cero, hasta obtener diferencias de iluminación en los dos campos, de signo contrario y lo más iguales que sea posible, haciendo las lecturas correspondientes á esas posiciones extremas del analizador; su promedio señala la posición del analizador correspondiente á la igualdad de iluminación del campo.

Un tercer método es el seguido por Lippich en todas sus observaciones. Se mueve el analizador, primero rápida y uniformemente, después cada vez más despacio, y con pequeños movimientos intermitentes, en el mismo sentido, para conseguir la igualdad de iluminación; si se juzga que se ha pasado de ella, se imprime al analizador un movimiento contrario y se vuelve á empezar la observación. Cuando se está cerca de la igualdad de iluminación, no se abre el ojo sino después de cada movimiento del analizador, y por poco tiempo. No se llega á fijar de este modo la posición que corresponde á la igualdad *objetiva* de iluminación, sino á la *subjetiva*, las cuales

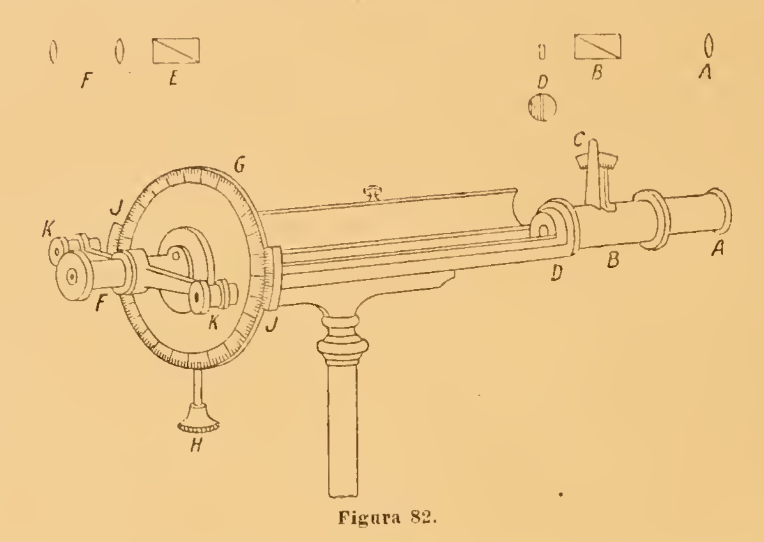


Figura 82.

difieren en un pequeño ángulo, que depende de la sensibilidad de la vista para apreciar diferencias mínimas de iluminación, las cuales no descienden nunca de 1 por 100 de la intensidad primitiva. Dejará de moverse el analizador en el momento en que la vista no aprecie diferencia de iluminación entre las dos mitades del campo, haciendo las correspondientes lecturas en el círculo graduado. Para establecer la verdadera posición del cero, es preciso practicar una segunda serie de observaciones, cambiando el sentido del movimiento del analizador, y adoptar el promedio de las lecturas correspondientes á las dos series de observaciones. En cada una de ellas, para repetir una observación, se separa *bastante* el analizador, con movimiento contrario, de la posición á que había llegado en la observación anterior; sin esa precaución es fácil reproducir las mismas posiciones, y obtener un error medio que, al parecer, es muy peque-

ño, pero que en realidad alcanza un valor considerable. Se ha de procurar siempre observar el campo en toda su extensión para juzgar de la uniformidad de su intensidad luminosa.

147. *a.* — *Polarímetro de penumbra de Laurent.*

En el aparato de Laurent, dibujado en la anterior figura 82, atraviesa la luz monocromática, procedente del foco luminoso, primero, la lente condensadora *A*, y después el aparato de polarización, que se compone del prisma de Nicol *B*, al cual se puede hacer girar por medio de la palanca *C* un pequeño ángulo cuyo valor se mide en un arco graduado, y una lámina delgada de cuarzo, *D*, tallada paralelamente al eje óptico, y colocada en un diafragma circular, de modo que cubra solo la mitad de su abertura. En la otra extremidad del polarímetro están el analizador *E*, y el anteojo *F*, unidos al círculo graduado *G*, y pudiendo girar con él. Con ese objeto se encuentra en la parte posterior del círculo una rueda cónica dentada, la cual engrana con un piñón cónico, unido á una varilla que termina en el botón *H*. Las lecturas se hacen con los nonius fijos *J*, *J*, por medio de las lentes *K*, *K*, unidas á un brazo giratorio.

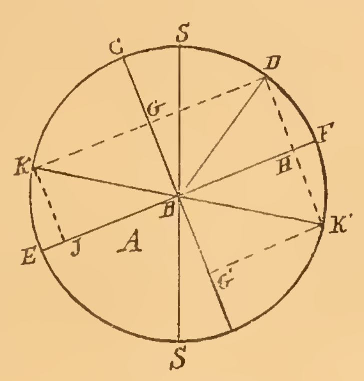


Figura 83.

148. *Teoría del polarizador de Laurent.* — La placa de cuarzo *A* (figura 83), que cubre la mitad de la abertura del diafragma, debe tener sus caras exactamente paralelas entre sí y al eje óptico. Su espesor *d* depende de la longitud de onda λ de la luz homogénea que se emplee, y debe escogerse de modo que los dos rayos polarizados en que se divide cada uno de los que atraviesa la lámina, uno de los cuales vibra paralelamente al eje óptico, y el otro perpendicularmente, experimenten, en su paso á través de la lámina, un retardo relativo δ, igual á un número impar de medias longitudes de onda λ. Si se designan por n', n'', respectivamente, los índices de refracción de los rayos extraordinario y ordinario en el cuarzo; r_e, r_o los retardos que experimentan con respecto á la propagación en el aire, al atravesar una laminilla de espesor 1, sabemos (79), que:

$$r_e = n' - 1$$

$$r_o = n'' - 1.$$

De modo que el retardo relativo de los rayos extraordinario y ordinario será $r_e - r_o = n' - n''$, para el espesor 1; y para el espesor d:

$$\delta = d\,(n' - n'').$$

Como dicho retardo δ ha de ser igual á un número impar de $\frac{1}{2}\lambda$,

$$d\,(n' - n'') = (2\,m + 1)\frac{\lambda}{2}.$$

De esta ecuación se deduce el espesor de la lámina:

$$d = \frac{(2\,m + 1)\,\frac{\lambda}{2}}{n' - n''}.$$

Como la luz homogénea que suele emplearse es la del sodio, para la cual $\lambda = o^{mm},0005893$; y en el cuarzo:

$$n' = 1{,}5533$$
$$n'' = 1{,}5442,$$

se obtendrá para valor mínimo de d, cuando $m = o$,

$$d = 0^{mm},03237.$$

Una lámina tan delgada es difícil de tallar y de manejar, por cuya razón se escoge un valor de m que corresponda á un espesor próximo á $\frac{1}{2}$ milímetro. Para $m = 9$, $d = 0^{mm},615$. Aun así, la lámina de cuarzo tiene otra de cristal, de caras paralelas, como soporte.

Para comprobar si la lámina de cuarzo tiene el espesor que corresponde á un retardo de un número impar de medias longitudes de onda, se debe emplear el siguiente procedimiento: Se disponen dos nicoles para luz paralela de la escogida longitud de onda λ, y se colocan paralelas sus secciones principales; entre ellos se interpone la lámina de cuarzo, normalmente á los rayos luminosos, y se la imprime un giro en su mismo plano hasta que el eje óptico forme un ángulo de 45° con las secciones principales de los nicoles; si su espesor es el conveniente, se oscurecerá el campo.

Sea BD la dirección de vibración y amplitud de un rayo luminoso, de longitud de onda λ, que ha atravesado el polarizador, cuya dirección forma con el eje óptico BC de la lámina de cuarzo un ángulo $CBD = \alpha$ (fig. 83). La mitad del diafragma situada á la derecha de SS no está cubierta sino con la lámina isotropa de cristal, que no altera la dirección de vibración del rayo incidente, que será BD. La otra mitad de la izquierda está cubierta por la lámina de cuarzo. Para no complicar demasiado los siguientes razonamientos, supondremos que todos los rayos que atraviesan dicha lámina son normales á sus caras, lo cual no dista mucho de la realidad. Cada rayo polarizado, al penetrar en la lámina se divide en otros dos, uno extraordinario, que vibra en la sección principal BC, y otro ordinario, cuyas vibraciones son perpendiculares á dicha sección principal y siguen la dirección HJ. Por consiguiente, las vibraciones del rayo extraordinario tendrán la amplitud BG, y las del ordinario, la BH. Estos dos rayos atraviesan normalmente la lámina de cuarzo, que suponemos origina un retardo de $\frac{1}{2}\lambda$, de modo que á la salida, el rayo extraordinario se encontrará retrasado respecto al ordinario la cantidad $\delta = \frac{1}{2}\lambda$. Vamos á hallar la resultante de dichas vibraciones perpendiculares, dotadas de diferentes anomalías.

Hemos visto que el retardo del rayo extraordinario, al propagarse al través de la lámina de cuarzo de espesor d, en lugar de hacerlo en el aire, es $d \, . \, r_e$; de igual modo, el retardo del rayo ordinario es $d \, . \, r_o$. Sus anomalías respectivas, llamándolas φ, ψ serán (8):

$$\left.\begin{array}{l} \varphi = 2\pi \dfrac{d \, . \, r_e}{\lambda} \\[2ex] \psi = 2\pi \dfrac{d \, . \, r_o}{\lambda} \end{array}\right\} \varphi - \psi = 2\pi \frac{d\,(r_e - r_o)}{\lambda}.$$

Pero como en el caso actual $d\,(r_e - r_o) = \delta = \frac{1}{2}\lambda$.

$$\varphi - \psi = 2\pi \frac{\frac{1}{2}\lambda}{\lambda} = \pi.$$

Las dos vibraciones BC, BH, que son perpendiculares, tienen á la salida del cuarzo las anomalías φ, ψ, siendo $\varphi - \psi = \pi$ Según

se ha demostrado (16), cuando en dos vibraciones perpendiculares $\varphi - \psi = n\pi$, siendo n un número impar, la resultante es una vibración rectilínea, cuya ecuación es:

$$y = -\frac{q}{p}x.$$

Representa p la amplitud de la componente BH, q la de la otra componente BG, y $-\frac{q}{p}$ es la tangente del ángulo que forma con BH, eje de las x, la vibración rectilínea resultante. Como dicha tangente es negativa, lo será también el ángulo, que tendrá que contarse hacia abajo del eje de las abscisas. Tomando $HK' = BG = q$, tan $HBK' = \frac{q}{p}$; luego la recta KBK' será la resultante de las dos vibraciones rectangulares BG, BH.

La luz que ha atravesado la lámina de cuarzo estará, pues, polarizada rectilíneamente, y la dirección de sus vibraciones será BK, así como la que pasa por la otra mitad del diafragma lo estará también, pero con una dirección de vibración paralela á BD, que es la sección principal del polarizador. Por consiguiente, el campo quedará dividido en dos partes, cuyas direciones de vibración, son simétricas con respecto á BC ó eje óptico de la lámina de cuarzo. El ángulo de penumbra es doble del que forma la sección principal del polarizador con el eje óptico del cuarzo; de modo que si la sección principal del analizador se coloca paralela á dicho eje óptico, las dos mitades del campo tendrán igual intensidad luminosa; y lo mismo sucederá cuando sea perpendicular á dicha línea, pero en este caso la intensidad luminosa será muy pequeña, si lo es también el ángulo de penumbra.

Por lo que se refiere á la iluminación del polarímetro, hay que advertir nuevamente que ha de emplearse la luz homogénea, para la cual está calculado el espesor de la lámina de cuarzo, de modo que produzca el retardo de $\frac{1}{2}\lambda$ de dicha luz. Hasta ahora, las láminas que tallan los constructores son para la luz del sodio; los ángulos de rotación correspondientes á otras radiaciones no pueden medirse con estos polarímetros, lo que constituye un inconveniente.

La sensibilidad del aparato de Laurent depende del ángulo de penumbra que se escoja, según se ha demostrado anteriormente, para

todos los polarímetros de esta clase (145). Ese ángulo es variable, puesto que la sección principal del polarizador giratorio puede formar el ángulo que se desee con el eje óptico de la lámina de cuarzo. Pero aun empleando una llama de sodio bastante débil (mechero de Bunsen con perla de cloruro de sodio), y por consiguiente, un ángulo de penumbra grande, 8°, próximamente, el error medio de las medidas alcanza solamente un valor de ± 2 minutos, que puede descender á 1 minuto con focos intensos y ángulo de penumbra más pequeño.

Esta sensibilidad ha sido aumentada recientemente por el constructor Heele, disponiendo de otra manera el campo de visión. Coloca la placa de Laurent en el diafragma del polarizador, no de modo que cubra la mitad de su abertura, sino dándole forma circular, pero de diámetro mitad que el del diafragma, y haciendo que coincidan sus centros. Entonces aparece el campo como se dibuja en la figura 84. Puédese de este modo obtener una aproximación en la medida de los ángulos de rotación de 20 segundos.

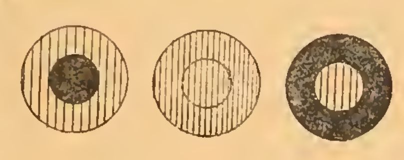


Figura 84.

b.—Polarímetros de penumbra de Lippich.

149. *Polarizador con campo dividido en dos partes.*—El polarizador de Lippich permite la variabilidad del ángulo de penumbra y el empleo de cualquiera clase de luz, homogénea ó heterogénea, dos circunstancias indispensables en un buen aparato de penumbra. La construcción de este polarizador es la más sencilla que pueda idearse. Detrás del nicol polarizador *A* (fig. 84 bis) se encuentra, dirigido hacia el analizador, un segundo nicol más pequeño, *B*, que ocupa sólo la mitad de la sección transversal del primero, y por cuya razón se le llama *hemiprisma.* Este se halla colocado de manera que la arista que se proyecta en *C*, perfectamente tallada, coincide con el plano vertical que pasa por el eje del instrumento, y divide en dos partes iguales la abertura del diafragma del polarizador *D*. La arista *C* es la que se enfoca con el anteojo del instrumento. Mientras que el hemiprisma está fijo, el nicol mayor *A* puede girar alrededor del eje de su montura, para cambiar el ángulo de penumbra. Las secciones principales de los dos nicoles forman un ángulo α.

Los rayos luminosos que atraviesan la mitad libre del prisma *A*, están polarizados rectilíneamente, con una dirección de vibración paralela á la sección principal de dicho nicol; los que atraviesan la

otra mitad, penetran en el nicol B y se divide cada uno en dos componentes, de las cuales, no emerge del nicol más que aquella en que las vibraciones se efectúan paralelamente á la sección principal. Se tiene, pues, un campo dividido en dos partes, cuyas direcciones de vibración forman el ángulo variable α. Además, la luz de cada mitad del campo está polarizada rectilineamente, y en la misma dirección, cualquiera que sea su longitud de onda; así es que el polarizador de Lippich puede considerarse como el más perfecto aparato de penumbra.

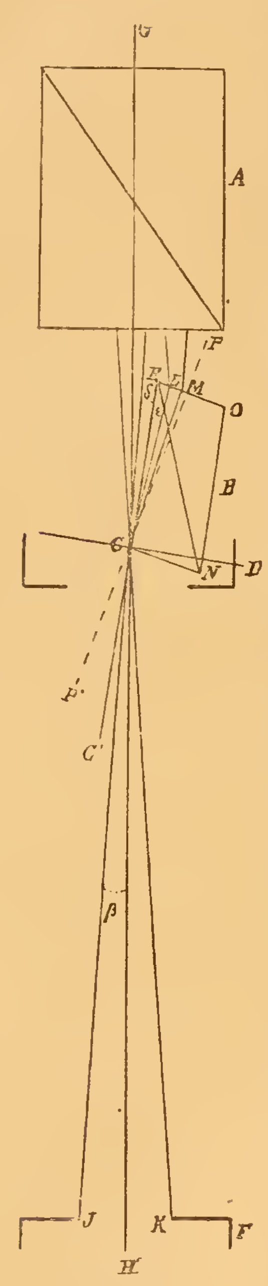


Figura 84 bis.

Puesto que una parte de la luz que incide sobre el hemiprisma es reflejada totalmente, en su trayecto á través del mismo, y absorbida por sus paredes, la intensidad luminosa en la mitad del campo cubierta por el hemiprisma, será siempre menor que en la otra. En la posición de igualdad de iluminación en ambas, la sección principal del analizador no bisecará, por consiguiente, el ángulo que forman las de los dos prismas polarizadores, ó su suplemento, sino que formará con la de A un ángulo mayor que con la de B.

El hemiprisma exige una construcción y ajuste especiales. No puede estar constituído por un prisma de Nicol con caras terminales perpendiculares á las aristas laterales, situando una de las caras laterales CE en el plano vertical que pasa por el eje del instrumento, porque esa cara interceptaría una parte del cono de rayos próximo. Si F es el diafragma circular del analizador, y la marcha de los rayos dentro del aparato es la que se explicó en el párrafo (136), cada mitad del campo tendrá iluminación uniforme, si los conos de rayos cuyos vértices están situados en los diversos puntos del campo correspondiente á la mitad no cubierta por el hemiprisma y cuya base común es la abertura del diafragma del analizador, pueden prolongarse hasta el prisma A y el foco luminoso,

sin que sean interceptados parcialmente por el hemiprisma; y si los conos de rayos cuyos vértices son los diferentes puntos de la mitad del campo cubierta por el hemiprisma y su base es la abertura del diafragma del analizador, pasan siempre por dentro del hemiprisma hasta llegar al foco luminoso. Ambas condiciones pueden cumplirse de la manera que vamos á explicar. Sea GH (fig. 84 bis) el eje del instrumento; consideremos primero un punto de la mitad libre del campo, infinitamente próximo á C, y designemos por β al semiángulo JCH del cono de rayos JCK, cuyo ángulo está determinado por la abertura del diafragma del analizador y por su distancia al del polarizador, puesto que

$$\operatorname{sen} \beta = \frac{JK}{2\,\overline{CJ}}.$$

Si se da á la cara CE del hemiprisma una inclinación con respecto al eje GH que sea mayor que β un ángulo muy pequeño δ; se podrá prolongar el cono de rayos JCK hacia el prisma A sin que sea interceptado por el hemiprisma. Con mayor motivo sucederá lo mismo cuando el vértice del cono esté más distante de C, á su izquierda. Si la cara exterior CE del hemiprisma está pulimentada, todos los rayos que incidan sobre ella y que procedan del prisma A, serán reflejados y no podrán entrar por el diafragma del analizador. Consideremos ahora los conos de rayos cuyos vértices están situados en la mitad del campo cubierta por el hemiprisma, y sea JCK aquél cuyo vértice está infinitamente próximo á C, y hacia su derecha; dicho cono puede seguirse en dirección del foco luminoso, y se ve que transcurrirá siempre por dentro del hemiprisma, si éste se halla construído de tal modo que el rayo KC sea refractado en la dirección CL, por ejemplo, porque entonces, el rayo JC, que forma con la normal PP' á la cara de entrada un ángulo menor que el rayo KC, se aproximará más á dicha normal, refractándose en la dirección CM, por ejemplo. El hemiprisma debe estar, pues, colocado de modo que el rayo CL forme con la cara CE un ángulo muy pequeño ε. Para que eso sea posible, es preciso que las bases del prisma no sean perpendiculares á las caras laterales, sino que el ángulo $ECN = \gamma$ sea algo mayor que $90°$, porque si fuera recto, CE sería la normal á la cara de entrada, y los rayos refractados no pasarian por dentro del hemiprisma, puesto que estarian á la izquierda de CE.

El ángulo ECN ha de ser, por consiguiente, igual á $90°$ más un

determinado ángulo que llamaremos σ, y cuyo valor se va á hallar. Tracemos CC' (fig. 85) perpendicular á CE, el ángulo $ECN = ECC' + C'CN$; el ángulo $C'CN = \sigma$, es igual al $S'CT$ por tener sus lados respectivamente perpendiculares y dirigidos en el mismo sentido. Consideremos ahora el rayo KC, que al refractarse ha de seguir la dirección CL, formando un ángulo ε con CE, y llamemos ρ al ángulo LCS de refracción. Entre el seno del ángulo de incidencia KCS' y el de refracción ρ existe la relación

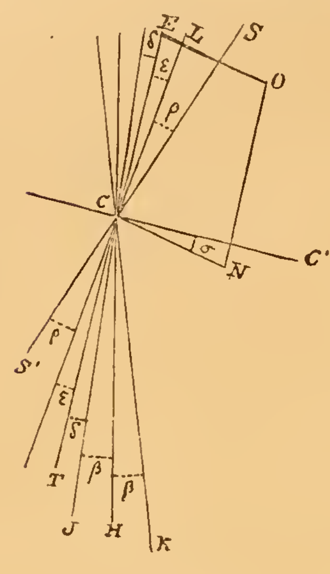


Figura 85.

$$\frac{\operatorname{sen} KCS'}{\operatorname{sen} \rho} = n_e,$$

designando por n_e el índice de refracción para los rayos extraordinarios que siguen la dirección CL en el espato.

Para rayos perpendiculares al eje óptico, dicho índice es 1,483, y como la línea CL forma un ángulo con dicho eje, que se aproxima á 90°, podremos adoptar para él, como índice, el núm. 1,5. Tratándose, además, de ángulos muy pequeños, puede admitirse que son iguales á sus senos, de modo que la relación anterior, sustituyendo el ángulo de incidencia $S'CK$ por la suma $\sigma + \delta + 2\beta$, podrá escribirse así:

$$\frac{\sigma + \delta + 2\beta}{\rho} = 1,5;$$

y como

$$\sigma = \rho + \varepsilon; \qquad \rho = \sigma - \varepsilon,$$

$$\sigma + \delta + 2\beta = \frac{3}{2}\sigma - \frac{3}{2}\varepsilon; \qquad 2\sigma + 2\delta + 4\beta = 3\sigma - 3\varepsilon;$$

$$\sigma = 4\beta + 3\varepsilon + 2\delta.$$

Así, el ángulo ECN ha de ser igual á $90° + 4\beta + 3\varepsilon + 2\delta$, aproximadamente. Los ángulos δ y ε deben ser de 10 minutos, poco

más ó menos, de modo que, según las dimensiones de los aparatos, el valor del ángulo ECN oscilará entre 92° y 94°; pero se ha de tratar de que el eje óptico del hemiprisma sea perpendicular á la arista CE, y al mismo tiempo, á las que se proyectan en E y N. Cuando los vértices de los conos de rayos están á mayores distancias de C que en el caso anterior, y á su derecha, los rayos forman ángulos menores con las normales á la cara CN, que el CK, y también los rayos refractados se aproximarán más á dichas normales que CL, siguiendo todos su curso por dentro del hemiprisma. Todos los rayos comprendidos dentro del ángulo ε, ó que incidan sobre la cara pulimentada CE, en el interior del hemiprisma, son reflejados y no llegan al analizador. Una pequeña parte de la cara EO, en las inmediaciones de la arista E, como la EL, queda sin ejercer ninguna acción, de modo que no tienen influencia perniciosa los defectos de talla de la arista E. Unicamente la arista C debe ser precisa é irreprochable; de este modo, las dos mitades del campo presentarán igual intensidad luminosa hasta la misma línea de separación, y ésta será apenas visible al final de la observación, condición esencial para la exactitud de las medidas polarimétricas.

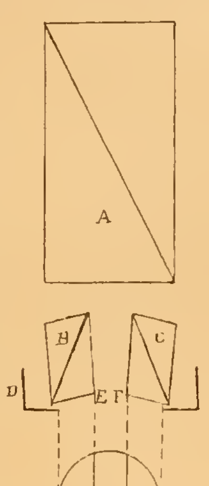


Figura 86.

Por desgracia, los constructores no tallan las caras del prisma con la necesaria perfección, así es que cuando se trata de obtener la igualdad de iluminación de las dos mitades del campo, aparece la arista C como una línea gruesa, oscura, lo cual perjudica á la exactitud de las observaciones. Esta falta puede remediarse en parte, dando al diafragma que se coloca delante del foco luminoso una forma rectangular alargada, colocando el lado mayor perpendicular á la arista C, y dándole una dimensión cuatro veces mayor que la que exigen el tamaño de la lente condensadora y la abertura del diafragma del analizador. Así la línea de separación del campo es muy fina; pero al obtener la igualdad de iluminación, aparece entre las dos mitades del campo una franja estrecha, más clara, paralela á la arista C, pero que no perturba tanto la observación como la raya negra.

En cuanto á la precisión del aparato de penumbra de Lippich, con campo dividido en dos partes, se puede asegurar que, si el foco luminoso tiene la suficiente intensidad, y el ángulo de penumbra es

de 1°, el error medio de las medidas de ángulos de rotación es de unos ± 15 segundos.

150. *Polarizador con campo dividido en tres partes.* — Se obtiene un campo de esta clase, colocando dos hemiprismas *B* y *C* delante del nicol *A*, en posición simétrica con respecto al eje del instrumento, según se ve en la figura 86. Las aristas *E* y *F*, que son las que se enfocan con el anteojo, dividen el campo, limitado por la abertura circular del diafragma del polarizador, en tres partes: *H*, *J*, *K*. La anchura de la parte central no debe ser muy grande, pues así es posible ver á un mismo tiempo las dos líneas de separación de *E* y *F*. Cuando el campo no es muy grande, conviene que las tres partes sean de la misma anchura. En lo que respecta á la construcción y posición de los dos hemiprismas, puede repetirse lo dicho anteriormente al tratar de uno solo. Si sus secciones principales son exactamente paralelas y forman con la del nicol *A* el ángulo de penumbra α, habrá una posición del analizador, para la cual, siendo iguales las intensidades luminosas de las partes *H*, *J*, también lo será la de la *K*, si los dos hemiprismas son de igual estructura. Ante todo es preciso cuidar de que los dos prismas laterales produzcan una extinción igualmente acentuada. Se comprueba esa circunstancia mejor que por cualquier otro método, empleando una luz muy intensa y colocando el analizador en la posición de máxima extinción de las partes laterales del campo; entonces se mueve el nicol *A* hasta que la central aparezca lo más oscura que sea posible; en esa posición es como mejor se aprecia la desigualdad óptica que pueda existir entre los dos hemiprismas.

La ventaja que produce esta disposición del polarizador, con respecto á la descrita antes, consiste en que es más fácil apreciar la igualdad de intensidad luminosa de tres fajas, no siendo éstas muy estrechas, que la de dos. Conviene advertir que las secciones principales de los hemiprismas no se colocan perfectamente paralelas, pues por las razones que expondremos después, se demuestra que por un pequeño giro de un prisma con respecto al otro, se aumenta la exactitud de las observaciones. Supongamos, primero, que los hemiprismas están en posición paralela y el analizador en la que corresponda á la igualdad *objetiva* ó real de iluminación de las tres partes del campo; se podrá hacer girar á aquél á la derecha ó á la izquierda un determinado ángulo β, que es función del de penumbra α, sin que *subjetivamente* se acuse una diferencia de iluminación entre el centro y los extremos del campo. Por consiguiente, en la determinación de la posición del cero del instrumento puede haber una incertidumbre

cuyo valor angular máximo es 2β, en el caso supuesto de que los dos hemiprismas estén exactamente paralelos. Esta misma incertidumbre es la que existe cuando el campo se divide en dos partes por un solo hemiprisma.

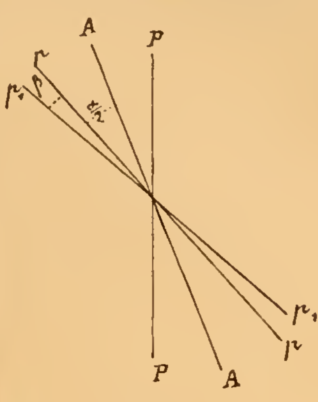


Figura 87.

Si ahora se hace girar á la sección principal de uno de los hemiprismas un ángulo β, de modo que ocupe la posición $p_1 p_1$ (fig. 87), á pesar de lo cual, supondremos que no se altera su ángulo de penumbra, por ser muy pequeño el ángulo β, las circunstancias variarán. La sección principal, AA, del analizador podrá girar hacia la izquierda hasta un ángulo β, sin que se haga perceptible una diferencia de iluminación entre las tres partes del campo, pues en esa posición extrema, el ángulo que forma con la sección principal pp del otro hemiprisma será $\frac{\alpha}{2} - \beta$ y con la $p_1 p_1$ del hemiprisma que ha girado, $\frac{\alpha}{2}$; pero si se hace girar al analizador hacia la derecha el más pequeño ángulo, la diferencia de iluminación entre el centro y la parte cubierta con el hemiprisma $p_1 p_1$ se hace en seguida perceptible puesto que entonces el ángulo que forma su sección principal con la del analizador excede de $\frac{\alpha}{2} + \beta$. En el caso anterior, el analizador podía girar un ángulo 2β sin que desapareciera la igualdad de iluminación; pero en el actual no puede pasar de β, de modo que el error se reduce á la mitad. Si la vista puede apreciar una diferencia de intensidad luminosa $p = 1$ por 100, se calcula el ángulo β que deben formar las secciones principales de los hemiprismas, para alcanzar el mayor grado posible de exactitud, por medio de la fórmula del párrafo (145), en la cual $\Delta\beta''$ es el ángulo que ahora designamos por β.

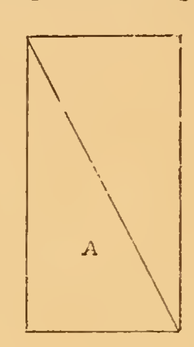
$$\beta = \frac{p}{0{,}00194} \tan \frac{\alpha}{2} = 515 \tan \frac{\alpha}{2}.$$

Este aparato debe estar construido de modo que todos los nicoles puedan girar alrededor de los ejes de sus monturas, independiente-

mente unos de otros, aun después de estar colocados en el sitio correspondiente del polarímetro.

Según ha demostrado experimentalmente Lippich, la división del campo en tres partes proporciona una precisión que llega á duplicar la que se obtiene con el campo doble, por cuya razón, el polarizador con campo triple es el que más se usa en la actualidad.

151. *Polarizador de penumbra, con campo de contraste dividido en cuatro partes, según Lummer.*—En este aparato el fenómeno óptico sensible no es la igualdad de iluminación de las diversas partes del campo, sino la igualdad de contraste de iluminación de dos partes con respecto á un fondo uniforme. Con ese objeto, las diversas partes del campo están polarizadas, de tal modo, que á un giro del analizador, á partir del cero, una de las partes de contraste aumenta tanto en intensidad luminosa, con respecto al fondo, como disminuye la otra. Para conseguir ese resultado, deben emplearse cuatro nicoles, que producen la división del campo en cuatro partes. Delante del gran prisma de Nicol *A* (fig. 88), está situado el hemiprisma *B*, algo mayor que los otros, y delante de éste los *C* y *D*, en posición simétrica con respecto al eje del instrumento. El campo de visión, limitado por la abertura circular del diafragma del polarizador, aparece así dividido en cuatro partes, *G*, *H*, *J* y *K*, limitadas por las aristas de los hemiprismas. Después de colocados los dos prismas *A* y *B* en posición tal, que sus secciones principales formen el ángulo α de penumbra, se hace girar al analizador hasta que las partes *H* y *J* del campo posean la misma intensidad. Entonces se ajustan los dos hemiprismas *C*, *D*, de modo que las partes *G* y *K* ofrezcan el mismo contraste de iluminación con respecto á las centrales, es decir, hasta que sean igualmente brillantes ú oscuras con relación á ellas.



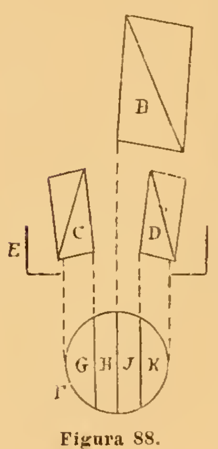


Figura 88.

La exactitud de las observaciones es máxima cuando el contraste ó la diferencia de iluminación es de 4 por 100, próximamente. Haciendo girar al analizador, á partir de la anterior posición, que es el cero del aparato, se originan los siguientes fenómenos: mientras que las dos partes centrales aparecen desigualmente iluminadas, disminuye el contraste de iluminación entre las partes *G* y *H* en

la misma medida que aumenta el de las J y K, ó viceversa. Como no se pueden enfocar con el anteojo, á un mismo tiempo, las tres aristas de los hemiprismas, se enfocan las de los C y D, y la falta de claridad de la imagen de la arista del prisma B no influye para nada en la exactitud de la observación, puesto que, de todos modos, al aproximarse el analizador al cero, casi no se distingue esa línea, aunque se haya enfocado, por la igualdad de iluminación de las dos partes centrales H y J.

No se han efectuado todavía experiencias que den á conocer el grado de exactitud que puede obtenerse con este polarizador de contraste, descrito recientemente (*).

Vamos á describir á continuación alguno de los polarímetros dotados de polarizadores de Lippich.

152. α = *Polarímetro de Landolt* (**). — Para evitar repeticiones en lo sucesivo, hay que consignar que en la parte del instrumento dirigida hacia el foco luminoso se encuentran siempre la lente condensadora y el polarizador de Lippich, con campo doble ó triple, mientras que en la opuesta están colocados el analizador, el anteojo y el círculo graduado. Landolt ha dado al polarímetro una forma apropiada á los trabajos de los laboratorios de química, de modo que en él se pueden colocar para la observación, no solamente los tubos usuales, sino también frascos y recipientes de diversas formas. Se halla dibujado en la figura 89-I, y se compone de una fuerte regla de hierro a, una de cuyas extremidades sostiene el círculo graduado b; el analizador, que puede hacerse girar, al mismo tiempo que los nonius, por medio de la palanca c; las lentes para las lecturas; y el anteojo. En el círculo pueden apreciarse céntimos de grado por medio de los nonius. En la otra extremidad de la regla se encuentra el polarizador de Lip-

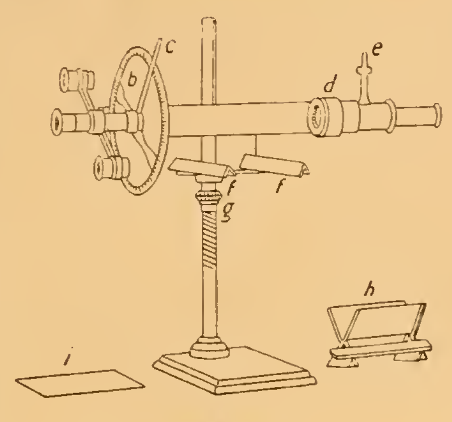


Figura 89-I.

(*) Lummer: *Zeitschr. f. Inst.* 16, 209, (1896).
(**) Landolt: *Über eine veränderte Form des Polarisations apparates für chemische Zwecke.* — *Ber. d. d. chem. Ges.*, 28, 3102 (1895).

pich *d*, cuyo prisma movible puede hacerse girar por medio de la palanca *e*, para variar el ángulo de penumbra. La regla, con los órganos á ella unidos, puede subir ó bajar, resbalando por la varilla de un pie Bunsen, y fijarse á la altura conveniente. La parte inferior de la varilla está fileteada en forma de tornillo, para permitir un movimiento vertical suave á una abrazadera, haciendo girar la tuerca *g*. Dicha abrazadera sostiene una placa horizontal, donde se apoyan los dos soportes prismáticos *f*, *f*. Sobre ellos se coloca la canal *h* que sostiene los tubos llenos de disoluciones activas, los cuales se sitúan en el eje del instrumento moviendo en sentido conveniente la tuerca *g*; la canal puede inclinarse un pequeño ángulo sobre el plano en que se apoya. También puede colocarse sobre los soportes *f f* una placa de latón *i*, provista, en su parte inferior, de guías para un movimiento rectilíneo lateral, y que sirve de apoyo á los recipientes de cristal que contengan los líquidos que se quieran estudiar. Para poder examinar sustancias sometidas á una elevada temperatura, ó fundidas, ó, por el contrario, para poder operar á temperaturas bajas, se emplea el aparato dibujado en la figura 89-II, que se compone de una caja prismática de chapa de latón, atravesada por un tubo, dorado en su interior, cuyas extremidades, que sobresalen de la caja, se cierran por tapaderas á tornillo provistas de placas de cristal. Otro tubo estrecho, perpendicular al primero y en comunicación con él, que atraviesa la tapa movible de la caja, permite que se efectúen las dilataciones ó contracciones del líquido activo que llena el tubo horizontal, por cuyo medio, el espesor de aquél, que atraviesan los rayos luminosos, permanece constante cualquiera que sea la temperatura. La tapa de la caja tiene, además, dos aberturas, para el paso de un termómetro y de un agitador. Si se llena con un líquido que pueda servir de baño, y se calienta éste por medio de una lámpara colocada debajo, puede medirse la rotación de la sustancia, aun á temperaturas elevadas; para ello es conveniente rodear la caja con papel de asbesto, y colocar pantallas en sitios adecuados, con objeto de preservar del calor las demás partes del instrumento. Si para observar á temperaturas bajas se llena la caja con mezclas frigoríficas, se evitará que se formen depósitos de vapor de agua condensado en las placas de cristal de las tapaderas del tubo, rodeando

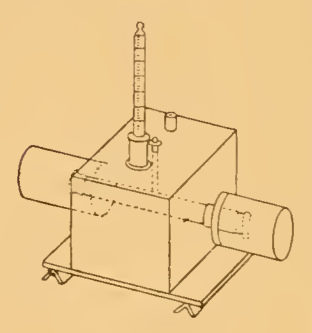


Figura 89-II.

las extremidades de éste con unos tubos más anchos, de cristal, terminados por caras planas, dentro de los cuales se ponen unos trozos de cloruro de calcio.

153. β=*Polarímetro de longitud variable.*—Para muchas observaciones puede ser útil variar, á voluntad, la distancia que existe entre el polarizador y el analizador. En la figura 90 se dibuja un apa-

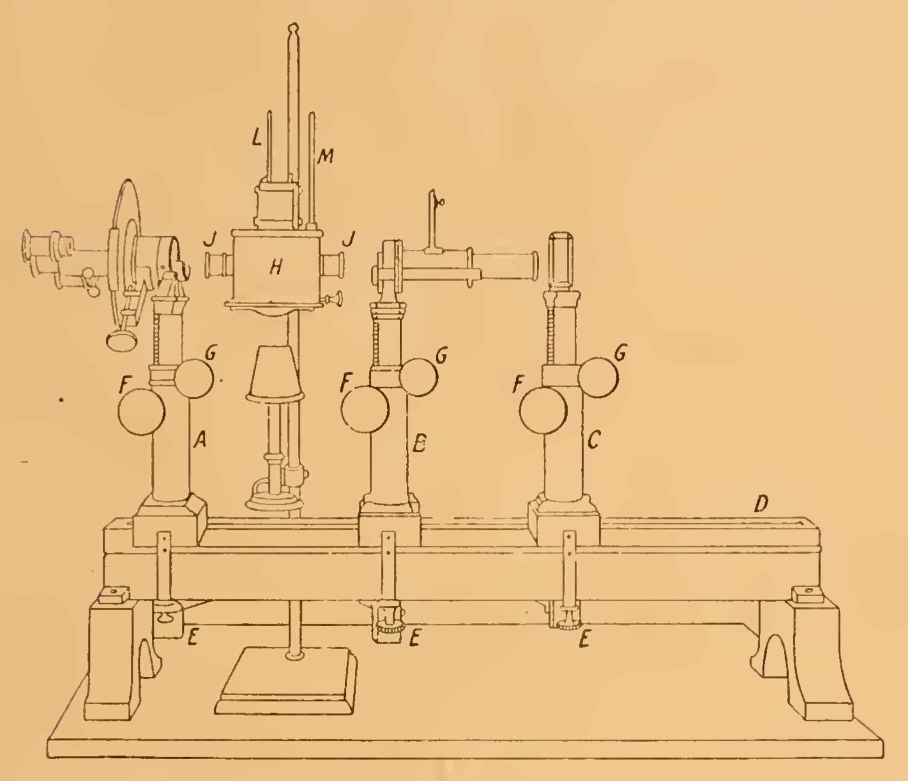
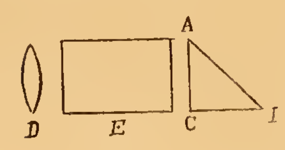


Figura 90.

rato que llena ese objeto. Se compone de los soportes de hierro *A*, *B*, *C*, que llevan los órganos ópticos, los cuales pueden correr á lo largo de una especie de banco de óptica, de hierro fundido, y fijarse en las posiciones convenientes por medio de los tornillos *E*.

Por la acción del piñón y cremallera *F* y del tornillo *G*, se puede imprimir á los órganos ópticos un movimiento vertical y fijarlos á la altura conveniente. El soporte *C* sostiene un recipiente de cristal destinado á contener las disoluciones coloreadas que sean necesarias para la purificación de la luz empleada; el *B*, la lente condensadora y el polarizador de penumbra de Lippich; el *A*, el analiza-

dor, el anteojo y el círculo graduado. Entre el polarizador y el analizador se puede interponer toda clase de recipientes. En la figura 90 se ha colocado en ese sitio una caja *H*, que difiere, en algunos detalles, de la descrita anteriormente. Construida también de chapa de latón sirve al calentarla como baño de aire, y posee dos tubos laterales *J*, *J*, cerrados con tapas que terminan por una placa de cristal. El recipiente que contiene la sustancia activa que ha de estudiarse, *K*, figura estar sobre la tapa de la caja de latón; pero se encuentra dentro de ella, cuando se practican las observaciones, en el centro de un soporte, colocado sobre el fondo de la caja. El recipiente *K* es de latón niquelado, y solamente posee placas de cristal en dos paredes opuestas para el paso de la luz polarizada. Las tapas de las cajas *H* y *K* tienen dos aberturas que se corresponden respectivamente: por la una se introduce el tubo *L*, por el cual sube el líquido activo cuando se dilata al elevarse la temperatura, y por la otra, que es mayor, el tubo *M* de un termómetro.



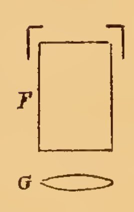




Figura 91.

154. *c. — Polarímetro de penumbra de Lummer* (*). — La figura 91 es la representación esquemática de este polarímetro. Se platea la cara hipotenusa *AB* de un prisma de cristal, cuya sección recta es el triángulo rectángulo *ABC*. Dicho prisma ha de tallarse en un trozo de cristal perfectamente homogéneo y exento de tensiones internas. Se quita una parte del depósito de plata, de modo que el trozo plateado y el no plateado estén separados por una línea recta, paralela á *AB*, y situada á la mitad de la longitud del prisma. Delante de la cara cateto *AC* se colocan la lente condensadora y el nicol polarizador *E*, de modo que los rayos luminosos se reflejen totalmente en la cara hipotenusa *AB* del prisma. En frente de la otra cara cateto *CB* están situados el analizador *F*, y el anteojo *GHJ*, con el cual se en-

(*) Lummer: *Zeitschr. f. Inst.*, 15-293 (1895).

focan los dos campos de la cara *AB*. Suponiendo primero que la sección principal del nicol está colocada perpendicularmente al plano de reflexión, los rayos luminosos, reflejados sobre la parte plateada, y la no plateada de la hipotenusa *AB*, y que salen por el cateto *BC*, no sufrirán alteración ninguna en la dirección de sus vibraciones, las cuales se efectuarán perpendicularmente al plano de reflexión. Por consiguiente, los dos campos aparecerán con la misma intensidad luminosa, cualquiera que sea la posición del analizador. Pero si se hace girar la sección principal del polarizador *E* un pequeño ángulo $\frac{\alpha}{2}$, desde su posición anterior, los planos de polarización de los rayos que se reflejan en la plata y en el cristal, estarán situados simétricamente con respecto al plano de reflexión, y ambos campos serán como los de penumbra que se han descrito anteriormente, correspondiéndoles un ángulo de penumbra α. En efecto: sea *RR* (fig. 92) el plano de reflexión en la cara hipotenusa del prisma y *PP* la dirección de la sección principal del polarizador. La vibración *OP*, después de la reflexión en el vidrio, bajo un ángulo de incidencia próximo al ángulo límite, no cambiará de dirección. Reflejada la misma vibración en el depósito de plata, se descompone en otras dos *Om*, *On*, la primera de las cuales sufre un retardo determinado con respecto á la segunda. Dicho retardo es de $\frac{\lambda}{2}$ para la incidencia normal, pero se conserva próximo á esa cantidad hasta un ángulo de incidencia de 45° en la plata, que es el caso actual. Se reproduce, por consiguiente, el caso estudiado en el párrafo (148) y la resultante de esas dos vibraciones será rectilínea y seguirá la dirección *PP'* simétrica de *PP*, con respecto á *RR*.

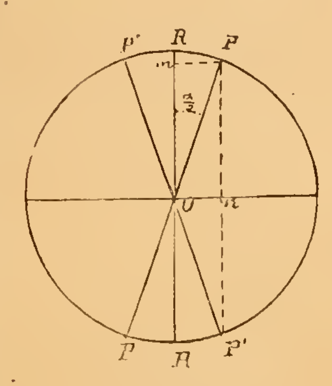


Figura 92.

En este polarímetro se puede obtener, con mucha facilidad, un campo triple, cuádruple ó dividido en las partes que se deseen.

Lo que es difícil encontrar para la construcción del prisma de reflexión total es una masa de cristal completamente libre de tensiones internas, que pueden ser variables, y absolutamente isotropa. Se presentan, por consiguiente, aun con ángulos muy pequeños de penumbra, partes más oscuras y más claras en el campo de visión. Por úl-

timo, los rayos que salen del prisma, después de reflejarse en el depósito de plata, no están perfectamente polarizados rectilíneamente, sino elípticamente, y las elipses son menos alargadas cuanto mayor es el ángulo de penumbra. Por estos defectos, el polarímetro de Lummer no debe emplearse en medidas de precisión.

II. — Sacarímetros.

155. Los sacarímetros, tan usados en la práctica, sirven especialmente para la determinación de la riqueza de las disoluciones azucaradas. Tal determinación puede efectuarse ciertamente con cualquiera de los polarímetros antes descritos, pero exigen éstos el empleo de luz monocromática, por lo general. La construcción de los sacarímetros obedece á la comodidad que proporciona el poder emplear luz blanca. Este problema lo resolvió Soleil en el año 1848 con la construcción de su prisma compensador de cuarzo, compuesto de dos cuñas de igual ángulo, cuyo órgano es característico de todos los sacarímetros. Debemos, pues, empezar con la descripción de dicho compensador.

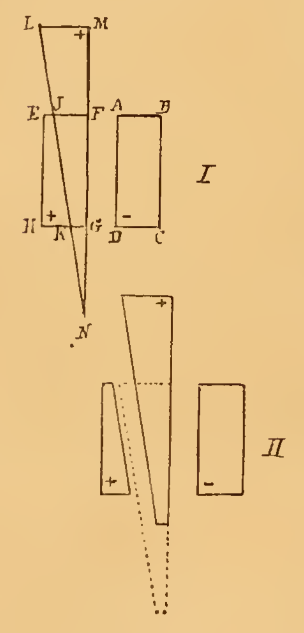


Figura 93.

156. 1.— *Compensador de dos cuñas de cuarzo.*—Como se ha indicado en otro lugar, las láminas de cuarzo talladas perpendicularmente al eje óptico poseen un poder rotatorio bastante intenso, puesto que á 1 mm. de espesor corresponde una rotación de la luz amarilla del sodio de $\pm$ 21°,72, á la temperatura de 20°. Para simplificar los razonamientos, supondremos que se emplea una luz homogénea cualquiera. Colocando el analizador en cero, si se interpone una sustancia activa, positiva ó negativa, desaparecerá el fenómeno sensible, pero se puede obtener su reaparición, sin mover el analizador, si se coloca delante de la sustancia activa una placa de cuarzo, negativa ó positiva, de conveniente espesor, de modo que la suma algébrica de las dos rotaciones sea igual á cero. Se dice, entonces, que la rotación de la sustancia se ha *compensado* con la del cuarzo. El compensador de Soleil no es otra cosa que una placa

de cuarzo cuyo espesor es variable entre ciertos límites. Supongamos (fig. 93, I) dos placas de cuarzo normales al eje, de igual espesor y de signo contrario *ABCD* y *EFGH*, la primera negativa y la segunda positiva. Esta se corta en dos trozos en forma de cuña *EJKH* y *JFGK* por medio de un plano perpendicular al de la figura, cuya traza es *JK*. La segunda cuña la suponemos prolongada hasta *LM*, por un lado, y hasta *N*, por el otro, resultando así que la cuña pequeña y la grande tienen el mismo ángulo. Todo compensador se coloca entre el polarizador y el analizador, de modo que los rayos luminosos entran por la cara *BC* y salen por la *EH*, siendo fijas la cuña pequeña *EJKH* y la placa negativa *ABCD*, mientras que la grande *LMN* puede moverse resbalando á lo largo de *JK*, conservándose siempre paralelas durante ese movimiento las caras *EH*, *MN*, de modo que las dos cuñas forman una placa positiva de cuarzo de caras paralelas y espesor variable.

En la disposición de las cuñas que se dibuja en la fig. 93, I, el compensador produce una rotación nula, puesto que $EF = AB$; si ahora se mueve la cuña grande, de modo que el punto *L*, se aproxime al *J*, el grueso de la placa positiva será mayor que el de la negativa, y el aparato producirá una rotación positiva, que podrá compensar la de una sustancia negativa. Si el movimiento de la cuña es en sentido contrario, aproximándose el punto *N* al *K*, el espesor de la placa negativa será mayor que el de la positiva, y podrán compensarse rotaciones no muy elevadas de sustancias positivas. La variación de espesor de la placa positiva será tanto mayor, cuanto más larga sea la cuña movible, y mayor el ángulo de las cuñas En la práctica, se hace que la cuña *LMN* no resbale sobre el plano *JK*, sino que situándola á una cierta distancia de la pequeña, como está indicado en la fig. 93, II, el movimiento de resbalamiento se verifica en el plano *MN*, cuya posición es inalterable. Puesto que los rayos luminosos sufren una determinada desviación al atravesar la capa de aire que existe entre las dos cuñas, se procura que su espesor sea el menor posible, separando aquéllas nada más que lo que sea indispensable para no impedir el movimiento de la cuña grande. La desviación de los rayos es la causa de que el compensador no marque cero cuando el espesor de la placa constituída por las dos cuñas es exactamente igual al de la placa negativa. Si la montura de la cuña movible está provista de una escala dividida, las lecturas que en ella se hagan por medio de un nonius fijo, serán proporcionales á los espesores de la placa positiva.

Si se ilumina ahora el sacarímetro con luz blanca, y se coloca el

analizador en la posición del cero, no se alterará esta posición, aunque se anteponga el compensador con su escala en cero. Esto sucederá para todas las radiaciones, cualquiera que sea su longitud de onda, puesto que la dispersión rotatoria es la misma para placas positivas ó negativas de cuarzo, de igual espesor. Y de aquí se deduce la importante consecuencia de que *con las cuñas de cuarzo no se puede compensar la rotación de una sustancia, sino en el caso de que ésta posea igual dispersión rotatoria que el cuarzo.* De modo que se podrán compensar, en primer lugar, las rotaciones producidas por láminas de cuarzo, y en segundo, las de las disoluciones de azúcar, puesto que, como se ha indicado en el párrafo 91, la dispersión rotatoria de esas disoluciones es casi igual á la del cuarzo. Gracias á esta circunstancia, es posible la construcción de sacarímetros, que puedan emplearse con luz blanca.

157. 2.—*Compensador con cuatro cuñas de cuarzo.* —En el compensador compuesto de cuatro cuñas de cuarzo, ideado por Schmidt-Haensch, la placa negativa (fig. 94) está también formada por dos cuñas de igual ángulo, de modo que, lo mismo la placa negativa, que la positiva, son de espesor variable. Las cuñas pequeñas son fijas, y las grandes, movibles. Las extremidades más gruesas de éstas se hallan colocadas al mismo lado, para evitar en lo posible la desviación de los rayos por su paso á través de las capas de aire intermedias. Comúnmente se hacen iguales los ángulos de las cuñas negativas y positivas. Con este compensador se pueden neutralizar las rotaciones positivas y las negativas; su ventaja sobre el descrito anteriormente, consiste en que el cero no corresponde á una sola posición de una de las cuñas grandes, sino que en todas ellas se puede compensar la acción de una de las placas con la de la otra. De este modo, una rotación pequeña puede compensarse en diferentes posiciones de las cuñas, obteniendo valores cuyo promedio estará exento de los errores inherentes á los defectos de construcción de las cuñas.

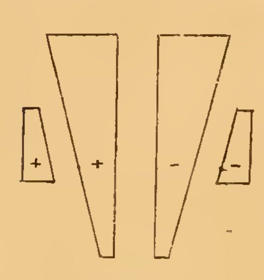


Figura 94.

3.—*Escalas sacarimétricas.*

158. *A. En los polarímetros con círculo graduado.*—Para obtener en los polarímetros, provistos de círculo dividido en grados sexagesimales, una graduación sacarimétrica, se procede del modo siguiente: Se disuelven *a* gramos de azúcar puro en la cantidad de agua conveniente para que el volumen de la disolución sea 100 centíme-

tros cúbicos exactos, y se ensaya la disolución, introducida en un tubo de 20 centímetros de longitud, en el polarímetro con la luz del sodio, por ejemplo: sea β el ángulo de rotación medido en grados sexagimales. Llamaremos á *a peso normal de azúcar*, y á la disolución obtenida, *disolución normal de azúcar*. Se trata ahora de ensayar una sustancia sólida ó líquida que, además de azúcar, contiene otras sustancias inactivas solubles en agua; el peso P gramos de azúcar contenido en 100 gramos de esa sustancia es su tanto por 100 en azúcar, cuya determinación es el objeto de la sacarimetría. Se disuelven a gramos de la sustancia que se ensaya, ó peso normal, en agua, cuidando de que la disolución ocupe un volumen de 100 centímetros cúbicos exactos, é introducida en un tubo de 20 centímetros, se mide en el polarímetro el ángulo de rotación para la luz del sodio; sea γ ese ángulo. Siendo, en las disoluciones de azúcar, la rotación proporcional á la concentración, es decir, al número de gramos de azúcar contenido en 100 centímetros cúbicos de la disolución, puede establecerse la siguiente proporción, llamando a' al número de gramos de azúcar que contienen a gramos de la sustancia que se analiza:

$$a : a' : : \beta : \gamma.$$

Para determinar el valor de a', existe la proporción:

$$100 : P : : a : a', \quad a' = \frac{aP}{100};$$

sustituyendo este valor en la proporción anterior,

$$a : \frac{aP}{100} : : \beta : \gamma; \quad 100\,a : a\,P : : \beta : \gamma; \quad 100 : P : : \beta : \gamma;$$

es decir, que la relación de los ángulos de rotación es la misma que existe entre los tantos por 100 de azúcar, en el azúcar puro y en la sustancia que se ensaya. Despejando P,

$$P = \frac{\gamma}{\beta} \times 100.$$

Si dividimos el ángulo β en 100 partes iguales, y expresamos el ángulo γ en número de esas nuevas divisiones,

$$P = \gamma;$$

de modo que se podrá leer directamente en el polarímetro el valor de P, dotando al mismo de una escala sacarimétrica, utilizable solamente para la luz del sodio.

Claro es que el peso normal de azúcar es completamente arbitrario; de él no depende más que la magnitud de la escala, puesto que ésta es proporcional al peso normal a.

El peso normal de azúcar en Francia, se fijó teniendo en cuenta que su disolución en agua, hasta adquirir un volumen de 100 centímetros cúbicos, debería producir, en un tubo de 20 centímetros de longitud, igual rotación que una placa de cuarzo de 1 m.m. de espesor. Pero, á medida que han variado los valores obtenidos para la rotación absoluta de 1 m.m. de cuarzo, ha sido preciso cambiar el peso normal de azúcar, que ha variado en el transcurso del tiempo entre los límites 16,02 gramos y 16,471 gramos. Clerget adoptó para peso normal, primeramente, 16,47 gr., y después, para la formación de sus tablas, 16,35 gr. de azúcar cande. En el día, el peso normal oficial es de 16,19 gr. de azúcar químicamente puro, indicado por Girard y Luynes. El propuesto por el Congreso internacional de Química aplicada, celebrado en París en los meses de Julio y Agosto de 1896, es de 16,29 gr.

Es también de frecuente uso en Francia, para los polarímetros y sacarímetros la escala Vivien. Para obtener esa graduación, el peso normal del azúcar que se emplea es 16,20 gr., y la rotación que produce se señala con el núm. 162. El intervalo comprendido entre el cero y ese punto se divide en 162 partes, de modo que una división señala un tanto por 100 de azúcar igual á $\frac{100}{162}$, y un peso efectivo de $\frac{16,20}{162}$ gramos $= 0,1$ gr. en 100 centímetros cúbicos de la disolución, ó 1 gr. en cada litro.

En Alemania, el peso normal de azúcar adoptado para formar la escala de Ventzke es de 25,987 gr., y dicha escala está dividida en 100 partes.

159. *B. En los sacarímetros.* — La graduación de los sacarímetros se efectúa de modo análogo al que se ha explicado anteriormente para los polarímetros. Se coloca el analizador del instrumento exactamente en el cero, empleando luz blanca, y se interponen entre aquél y su diafragma el compensador de dos cuñas de cuarzo, de Soleil, que debe estar compuesto de manera que con él puedan neutralizarse las rotaciones positivas de las disoluciones de azúcar. Se supone una temperatura constante de 20° y exacta concordancia en-

tre las dispersiones rotatorias del cuarzo y de las disoluciones de azúcar. Se mueve la cuña grande del compensador hasta que reaparezca el fenómeno óptico sensible del sacarímetro, y se señala esa posición de la cuña marcando un trazo en su montura metálica, que será el cero; prolongándolo hasta la parte metálica fija del compensador, ese trazo servirá de índice fijo para las lecturas. Se llena después con la disolución normal escogida de azúcar un tubo de 20 centímetros de longitud, que se coloca en el lugar del sacarímetro destinado al efecto; por esta interposición, desaparece el fenómeno óptico sensible, y para que reaparezca nuevamente, es preciso que la cuña del compensador recorra una cierta distancia en el sentido conveniente. Trazando en la montura de dicha cuña movible un trazo en prolongación del índice fijo, se señalará la división 100 de la escala del compensador, y dividiendo el intervalo entre las divisiones 0 y 100 en cien partes iguales, queda graduada dicha escala. Puesto que la distancia recorrida por la cuña es proporcional á la rotación producida por la disolución de azúcar, se deduce, que se puede leer directamente en la escala el tanto por ciento de azúcar puro. Disuélvase, pues, en agua, el peso normal de una sustancia que contiene, además de azúcar, otras materias inactivas, y diluyendo hasta obtener 100 centímetros cúbicos, se introduce la disolución en un tubo de 20 centímetros de longitud, y se examina en el sacarímetro. Moviendo la cuña hasta que reaparezca el fenómeno óptico sensible ó se efectúe la compensación, se leerá la graduación de la escala que corresponde al índice fijo, la cual indica el tanto por 100 que contiene la materia ensayada de azúcar puro. Para practicar estos análisis, es indispensable que el constructor indique el peso normal de azúcar que ha servido para señalar la división 100 de la escala del compensador. Supóngase ahora una placa de cuarzo dextrogiro, normal al eje óptico, de caras exactamente paralelas, y de tal espesor, que colocada en un sacarímetro bien comprobado, se compense su rotación colocando la cuña en la división 100. Dicho cuarzo se denomina *placa normal*. Con dicha placa, se pueden graduar otros sacarímetros, más exactamente que con una disolución normal de azúcar que hay que preparar poco tiempo antes de la operación. En primer lugar, siempre diferirá ésta más ó menos de la verdadera disolución normal, y en segundo, no hay que preocuparse de la temperatura, siempre que estén sometidas á la misma la placa normal de cuarzo y el compensador, porque el coeficiente de corrección es el mismo, en esas condiciones térmicas, para placas de cuarzo, positivas y negativas. Así, desde hace mucho tiempo, todos los sacarímetros están

graduados por ese medio, y á ello hay que atribuir la perfecta concordancia en la división 100, de todos los que se venden por los constructores, especialmente por los alemanes. No es necesario advertir, que también se pueden emplear en la graduación de los sacarímetros placas de cuarzo que no marquen exactamente la división 100 en un sacarímetro tipo, siempre que se conozca la división que señalan.

160. 4.—*Descripción de los diversos sacarímetros.*—Los diversos tipos de sacarímetros que se construyen actualmente están compuestos de uno de los polarizadores ya descritos anteriormente, y de un compensador de dos ó cuatro cuñas de cuarzo. Los dividimos en los mismos grupos que los polarímetros.

A.—Sacarímetros cromáticos.

161. *a.*—*Sacarímetro Soleil-Duboscq.*—El primer sacarímetro cromático fué ideado por el óptico de París, Soleil, y perfeccionado después por Duboscq, es el que actualmente construye su sucesor Pellín. Este sacarímetro consta de los siguientes órganos (fig. 95):

P.—Polarizador acromático birrefringente, compuesto del prisma de crownglas *a*, terminado por una superficie convexa que hace el efecto de lente condensadora, y del prisma triangular de espato de Islandia, *b;* uno de los dos rayos que origina la birrefringencia sigue la dirección del eje del sacarímetro, el otro es desviado.

D.—Bicuarzo de Soleil ó placa de dos rotaciones inversas.

M.—Placa de cuarzo levogiro normal al eje.

K.—Compensador de dos cuñas de cuarzo.

A.—Analizador.

C y *N.*—Organo productor de la tinta sensible (*C*, placa de cuarzo; *N*, prisma de Nicol).

L, L'—Anteojo de Galileo.

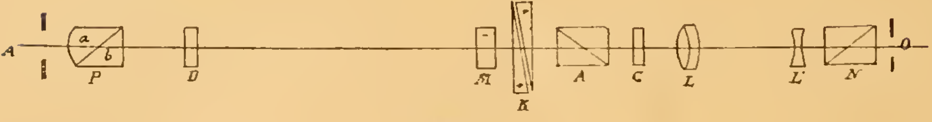


Figura 95.

La luz que se emplea para las observaciones es la blanca natural ó la de una lámpara, y los rayos luminosos penetran por un diafragma *A*, de 3 mm. de abertura. Las cuñas del compensador son ambas

movibles, y se desplazan en sentido contrario haciendo girar á un botón, unido por el intermedio de una varilla, al piñón que engrana en las cremalleras de que van provistas las monturas de las cuñas, en una de las cuales está la escala sacarimétrica, cuya posición puede rectificarse por medio de un tornillo, y la otra lleva un nonius para efectuar las lecturas.

El modo de usar este sacarimetro es el siguiente. Se le dirige hacia el foco luminoso, de modo que los rayos sigan el eje del instrumento; se llena de agua pura un tubo de 20 centímetros de longitud, colocándolo en su sitio y moviendo el tubo ocular hasta que se enfoque perfectamente el bicuarzo de Soleil, y sea visible la línea de separación de sus dos mitades. En general, esas dos mitades del campo no tendrán el mismo color, y, para conseguirlo, se hace girar en el sentido conveniente el botón que mueve las cuñas del compensador. Para que las medidas se ejecuten con la necesaria exactitud, es preciso, además, que la tinta uniforme del bicuarzo sea la más sensible para la vista del observador, y sucede que ese color no es el mismo para todos. Para determinarlo, se procede del modo siguiente, debiendo advertir, que una vez definido, todas las observaciones del cero del instrumento han de practicarse con él. Si se hace girar al nicol *N*, la combinación del color producido por el bicuarzo, y el variable de la placa de cuarzo *C*, origina una sucesión de tintas, las cuales vuelven á reproducirse en el mismo orden después de un giro del nicol de 180°.

Supongamos que se detiene el movimiento del nicol *N*, cuando las dos mitades del bicuarzo aparecen con el mismo color amarillo; á partir de este momento, y haciendo girar muy despacio al nicol *N*, en el mismo sentido, sucederá al color amarillo el verde, después el azul, más tarde el índigo, y por fin, el violeta. Mirando con atención se observará que, para alguno de los colores enumerados, la igualdad de coloración de las dos mitades del bicuarzo, establecida primitivamente para el amarillo por medio del compensador, desaparece, y entonces ese color será el *más sensible* para la vista del observador. Restableciendo la igualdad de coloración por medio del compensador, su posición marcará el cero del instrumento, y entonces deben hacerse coincidir los ceros de la escala y del nonius. En general, la tinta sensible para las vistas normales es la *azul violácea*, que recuerda la de la flor de lino. Para otras es la rosada, y no es raro encontrar algunas personas para las cuales es color sensible el amarillo ú otro brillante. Moviendo el botón del compensador y el nicol *N*, el observador no se detendrá sino cuando las dos mitades del bicuarzo

estén coloreadas muy uniformemente por la misma tinta sensible para su vista, con la cual se familiarizará muy pronto.

Se retira el tubo lleno de agua y se sustiye por el que contiene la disolución activa. La uniformidad cromática del bicuarzo desaparece, y no vuelve á conseguirse sino moviendo el botón del compensador. Si el líquido activo tiene color propio bastante intenso, el que adquirirán las dos mitades del campo no será la tinta sensible primitiva; moviendo el nicol *N* volverá á presentarse aquélla, más ó menos modificada, y entonces se establecerá la igualdad de coloración, haciendo girar al botón del compensador.

162. *b.—Sacarímetro Soleil-Ventzke.*—Este es el modelo de sacarímetro cromático que se construye en Alemania, y la única diferencia que existe entre él y el modelo francés, consiste en la diversa posición del órgano productor de la tinta sensible. Consta de los siguientes elementos ópticos (fig. 96): productor de la tinta sensible,

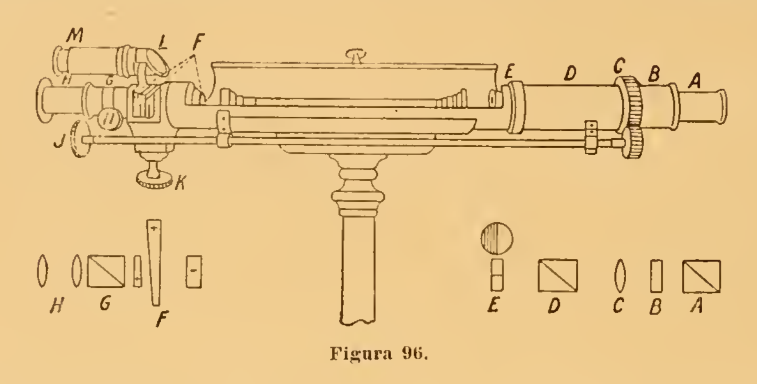


Figura 96.

compuesto de un nicol giratorio *A*, y una placa dextrogira ó levogira de cuarzo, *B;* la lente condensadora, *C;* el polarizador, *D;* el bicuarzo de Soleil, *E;* el compensador, *F;* el analizador, *G*, y el anteojo, *H*. El giro de la montura *AB* que contiene el productor de la tinta sensible se efectúa por medio de una rueda dentada y un piñón unido á la varilla que termina por el botón *J*. El marco de latón que contiene la cuña grande del compensador, se desplaza lateralmente haciendo girar el botón *K;* para la lectura de las divisiones de la escala sirve un espejo inclinado *L*, que dirige la imagen de dicha escala al tubo *M*, provisto de una lente. En la figura 96 se ve además en *N* otro tornillo que permite hacer girar al analizador y colocarlo en la posición conveniente con respecto al polarizador, que es fijo. El error medio de las observaciones con este sacarímetro llega á $\pm 0°,2$ de Ventzke.

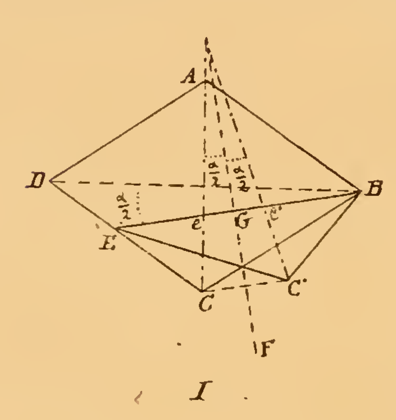
B. — Sacarímetros de penumbra.

163. Puesto que el establecimiento de la igualdad de color de las dos mitades del campo en los anteriores sacarimetros cromáticos es imposible ó muy difícil para los que tienen el defecto visual del daltonismo, y aun para la mayor parte de los observadores es más fatigoso, cuando se hace un trabajo continuado, que el apreciar la igualdad de intensidad luminosa, los sacarímetros de penumbra han sustituído á aquéllos casi completamente.

Estos sacarímetros se componen siempre de la lente condensadora, un polarizador de penumbra, el analizador y el anteojo. En la construcción de los sacarímetros se emplean comúnmente los siguientes polarizadores: el de Jellet, el de Cornu, el de Lippich, con campo doble, y el de este último autor, con campo triple. Descritos al tratar de los polarímetros los dos últimos, nos ocuparemos ahora solamente de los dos primeros.

164. *Polarizador de Jellet.*—El primer polarizador de penumbra fué construído por Jellet en el año 1860, y consta de un nicol polarizador, delante del cual va colocado un prisma de espato construído del modo siguiente: un largo romboedro de esa sustancia, que por desgaste de sus caras terminales se convierte en un prisma recto, se corta longitudinalmente en dos mitades por un plano que forma con el normal á la sección principal un pequeño ángulo $\frac{\alpha}{2}$. Haciendo girar 180° á una de las mitades alrededor de un eje perpendicular al plano del corte y cementando los dos trozos, sus secciones principales no coinciden, sino que forman un ángulo α de penumbra. En la fig. 97-I, $ABCD$ representa la cara superior de ese prisma de espato, cuya sección principal es AC; la traza sobre el plano de la figura del plano del corte es BE, que forma con BD, perpendicular á la sección principal, el ángulo $\frac{\alpha}{2}$. El trozo EBC gira 180° alrededor del eje que se proyecta en GF, y después del giro, la cara superior del prisma es $ADEC'B$; la sección principal del trozo $ADEB$ sigue siendo AC, pero la del inferior es ahora $C'e'$, que forma con aquélla un ángulo doble del $\frac{\alpha}{2}$, ó sea, α. El prisma de espato se coloca en una montura, provista en sus extremidades de diafragmas circulares, de modo que el campo aparece dividido en dos partes

iguales por la línea BE. El polarizador está situado de modo que su sección principal biseca el ángulo agudo que forman las de los dos trozos del prisma de espato. Si se coloca el analizador de modo que su sección principal sea perpendicular á la del polarizador, las dos mitades del campo tendrán una intensidad luminosa igual, pero muy débil. Desaparecerá esa igualdad tan pronto como se interponga una sustancia activa, y para restablecerla será preciso que el analizador gire un determinado ángulo, que será la medida de la rotación producida por aquella sustancia.



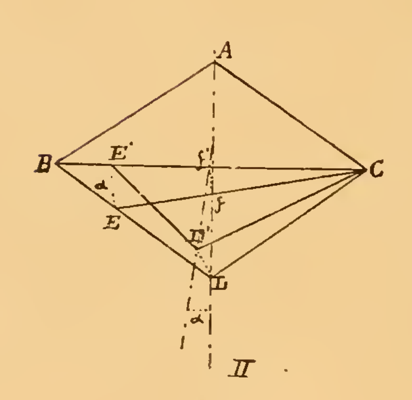


Figura 97.

El polarizador de Jellet ha sido posteriormente simplificado por los constructores Schmidt y Haensch, y en esa forma lo emplean en su más sencillo sacarímetro de penumbra. Antes de reunir por medio del bálsamo del Canadá las dos mitades de un nicol común, se secciona una de ellas perpendicularmente á la sección principal del nicol, se corta de uno de los dos trozos una cuña cuyo ángulo sea α, el resto se une con el otro, y entonces se cementan con bálsamo las dos mitades del nicol. En la figura 97-II, $ABDC$ representa la cara superior de una de las mitades del nicol, BC el plano del corte normal á la sección principal AD, y BCE la cuña que se segrega del trozo inferior. Dicho trozo inferior se une al superior poniéndose en contacto sus caras respectivas CE y CB, con lo cual, sus secciones principales, serán AD y $f'D'$, que forman el ángulo α. La nueva cara $ABE'D'C$ de la mitad superior del nicol, es la que se coloca mirando al analizador. Si su sección principal biseca el ángulo obtuso que forman las de las dos mitades de aquella cara, las intensidades en ellas serán próximamente iguales; y decimos «próximamente», porque coincidiendo la sección principal de la mitad inferior del nicol con AD, la luz que sale por la mitad del campo ABC estará polarizada rectilíneamente, y la di-

rección de sus vibraciones será también *AD;* pero no sucede lo mismo en la otra mitad del campo *E'D'C*, cuya sección principal no coincide con la de la mitad inferior del nicol, en cuyas condiciones, la luz saldrá polarizada elípticamente.

165. *Polarizador de Cornu.*—Tiene bastante analogía con el de Jellet, últimamente descrito, pero carece del defecto que en éste se ha señalado, porque en las dos mitades del campo la luz sale polarizada rectilíneamente. Se corta un prisma común de Nicol en dos trozos, según su sección principal, ó sea el plano que pasa por las diagonales pequeñas é inclinadas de las bases, y se desgastan los dos trozos desigualmente por el plano del corte, de manera que las nuevas caras que se obtengan estén inclinadas con respecto á las primitivas un pequeño ángulo $\frac{\alpha}{2}$. Volviendo á unir después los dos trozos, se origina un doble prisma de Nicol, cuyas secciones principales forman un ángulo α. De cada mitad no emergen sino rayos extraordinarios que vibran en el plano de su sección principal. Si el analizador se coloca de modo que biseque el ángulo suplementario del α su sección principal, las dos mitades del campo tendrán una intensidad muy débil, pero igual.

166. A continuación se hará una breve descripción de los tipos más usados de sacarímetros de penumbra en la parte que se refiere á la disposición mecánica de sus órganos.

167. *a.—Sacarímetro de penumbra con compensador de dos cuñas y campo doble, de Schmidt-Haensch.* — Este aparato está dibujado en la

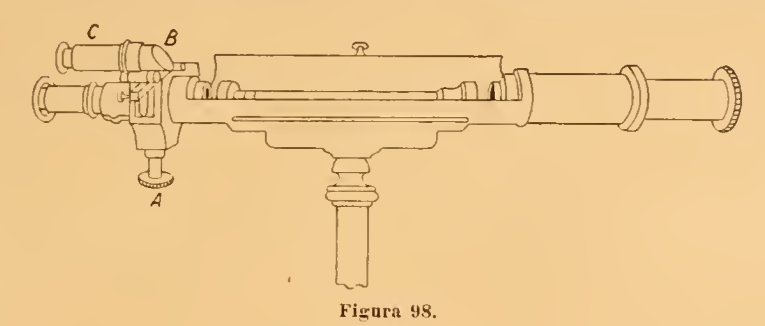


Figura 98.

figura 98. La cuña de cuarzo movible está encerrada en un marco que en la parte inferior tiene una cremallera lateral, en la cual engrana un piñón que se hace girar por medio del botón *A*. Para efectuar las lecturas en la escala por medio del nonius, sirve el tubo *C*, que en una extremidad lleva el espejo inclinado *B*, y en la otra una

lente. Este sacarímetro es el que va provisto del polarizador de Jellet.

168. *b.—Sácarímetro de penumbra con compensador de cuatro cuñas y polarizador de Lippich con campo triple.*—En este instrumento, dibujado en la figura 99, *A* y *B* son los botones que mueven las cuñas; para distinguirlos fácilmente, el *A* está barnizado de negro. Por medio de la lente *C* se ven á un tiempo las imágenes de las dos escalas en el mismo plano vertical. La iluminación de las escalas se efectúa del modo siguiente: el espejo *D*, que admite movimientos muy variados por medio de un juego de nuez, se coloca de modo

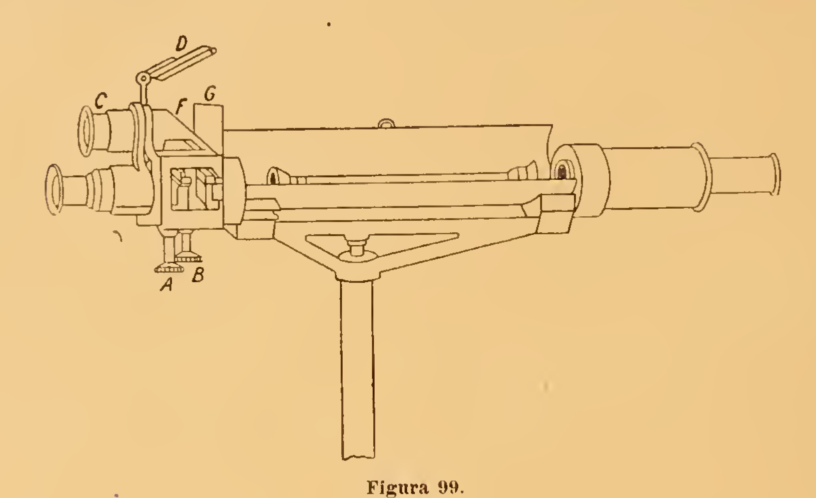


Figura 99.

que la luz procedente de la lámpara que ilumina el aparato se refleje en él y se dirija á las escalas atravesando la placa de cristal *F*, cuya cara superior es mate. En la cara inferior de esa misma placa se reflejan las divisiones de las escalas hacia la lente *C*. La pantalla *G* sirve para que las escalas no reciban luz lateral.

169. *c.—Sacarímetro de penumbra de Peters.*—Se distingue de los anteriores en algunos detalles. Es un sacarímetro de penumbra con polarizador de Lippich y compensador de cuatro cuñas; está sostenido por dos pies, que proporcionan mucha estabilidad. En la montura *A* (fig. 100), se encuentra un ancho tubo de vidrio con tapas planas de cristal, análogo á los que contienen las disoluciones activas, que se llena con una disolución diluída de bicromato de potasio. La palanquita que recorre el sector *B* sirve para imprimir pequeños movimientos de giro á uno de los dos nicoles del polarizador de Lippich para variar el ángulo de penumbra. Las escalas se ilu-

minan con la lámpara del aparato por medio de un espejo, y sus imágenes son reflejadas, por otro inclinado, en la dirección de la lente que sirve para hacer las lecturas. Los aparatos industriales

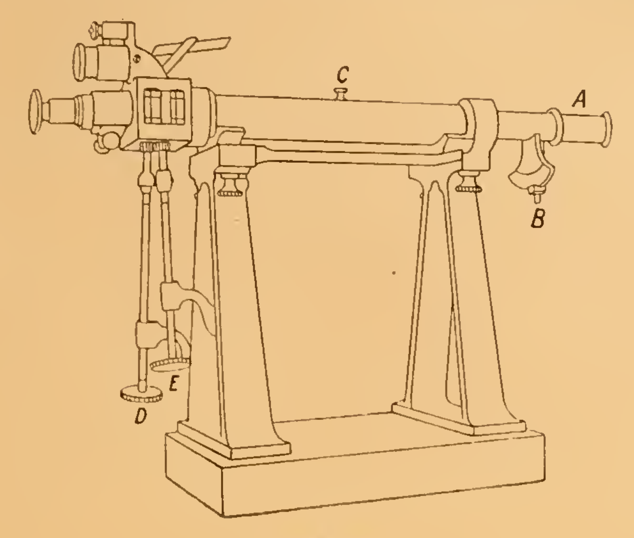


Figura 100.

deben tener un ángulo de penumbra fijo. El tubo C está provisto de una tapa articulada, que se abre para introducir los tubos que contienen las disoluciones de azúcar; los tornillos para el movimiento de las cuñas están unidos á largas varillas terminadas en los botones D, E, que quedan á la altura de la mesa donde se trabaja, con objeto de que el observador no tenga que levantar el brazo para moverlos. Uno de los botones, el D, que corresponde á la cuña positiva, baja más que el E, por medio del cual se mueve la negativa.

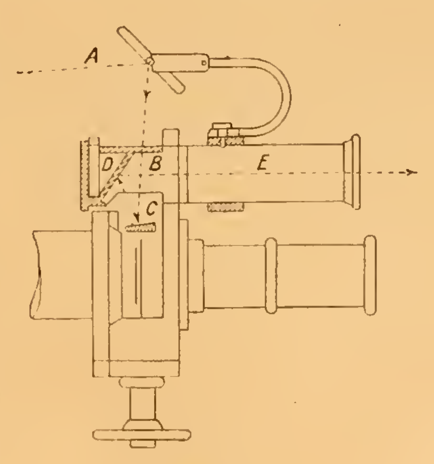


Figura 101.

170. *d. — Sacarímetro de penumbra de Fric.* — Está también provisto de compensador de cuatro cuñas, el cual difiere de los usuales en que cada escala tiene su lente para las lecturas, y en la disposición especial adoptada para

la iluminación de las escalas, cuyos detalles pueden verse en la figura esquemática 101. La luz, que procede de la lámpara del aparato, es reflejada en el espejo *A*, y pasa á través de la placa de cristal esmerilado *B* hasta llegar á la escala metálica *C*, cuya superficie pulimentada está de tal modo inclinada con respecto al espejo *D*, que la luz reflejada por ambos toma la dirección del eje óptico de la lente *E*. La escala metálica así iluminada por la luz difusa que le envía la placa de cristal *B*, se ve tan claramente como las antiguas de marfil. Con la lente de la izquierda, provista de montura negra, se lee en la escala de la cuña positiva; con la de la derecha, cuya montura está barnizada de rojo, en la de la cuña negativa. Además, esta última aparece roja, pues la placa de cristal esmerilado *B* que le corresponde es de color rojo, de modo que no cabe sufrir equivocación en las lecturas.

171. *e.—Sacarímetro de penumbra de Laurent.*—Este sacarímetro, construído por Jobin, sucesor de Laurent, no se distingue del polarímetro del mismo autor, descrito en otro sitio, sino por la sustitución del círculo graduado por el compensador de cuñas de cuarzo. Puede usarse con luz blanca, pero ésta se transforma casi en monocromática al atravesar una placa de bicromato de potasio. Consta de los siguientes órganos, que se dibujan en la figura esquemática 102.



Figura 102.

A. — Foco luminoso.

B. — Lente condensadora.

C. — Placa de bicromato de potasio.

E. — Polarizador, al cual se le puede imprimir un pequeño giro para el cambio del ángulo α de penumbra, por medio de la palanca *L* y una manivela unida á su extremidad, que hace girar el observador por medio de una varilla larga.

F. — Diafragma con abertura circular, una de cuyas mitades ocupa la placa de cuarzo paralela al eje óptico, que produce un retardo de un número impar de medias longitudes de onda de la luz empleada.

G. — Compensador de cuñas de cuarzo, con escala dividida.

H, *I*. — Anteojo de Galileo para enfocar el diafragma.

J. — Analizador.

La escala está dividida en 100 partes y el nonius aprecia décimos. La divisióu 100 es la que marca uua disolución normal de 16,20 gramos de azúcar, químicamente puro, disueltos eu agua hasta formar un volumen de 100 centímetros cúbicos, y empleando para el ensayo sacarimétrico un tubo de 20 centímetros de longitud. También suele llevar este sacarímetro la división Vivien. En la siguieute figura 103, se dibuja la parte anterior del sacarímetro. La palanca *U* es la que sirve para hacer girar al polarizador, y su movimiento está limitado por un tope; cuando está en contacto con él, el ángulo

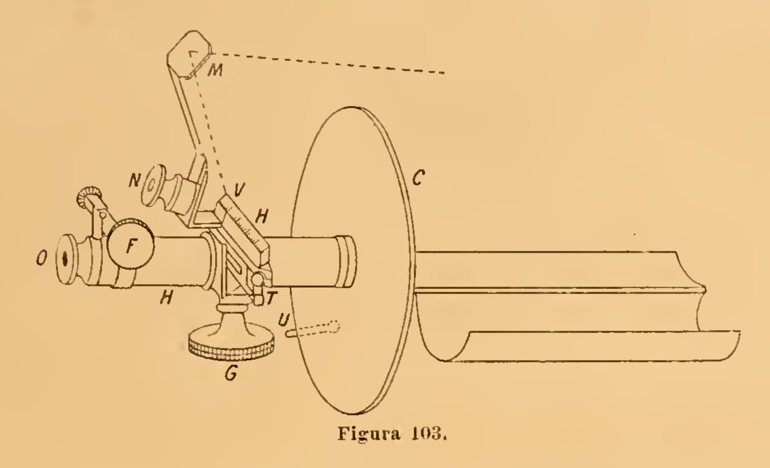


Figura 103.

de penumbra tiene su valor mínimo. *G* es el botón que sirve para el movimiente de la cuña del compensador, y por medio del *F* puede rectificarse la posición del analizador. El pequeño tornillo *T* está destinado á mover la escala del compensador, con objeto de efectuar la coincidencia de su cero con el del nonius. La escala del compensador no tiene divisiones sino á la derecha del cero, y por consiguiente, no se pueden examinar en el sacarímetro sino disoluciones dextrogiras. Cuando sean levogiras ó se practique la inversión del azúcar, es preciso colocar, delante del tubo que contenga la disolución activa, una placa normal, dextrogira, de cuarzo, de 1 m. m. exacto de espesor, y que en el sacarímetro marque 100 divisiones. Se hace entonces la lectura en la escala del compensador; supongamos que dicha lectura es $+a$, y $-x$ la que corresponde á la disolución, se tendrá evidentemente:

$$-x + 100 = +a; \quad -x = +a - 100 = -(100 - a).$$

Para poner el aparato en el cero, se enfoca perfectamente con el

anteojo el diafragma, cuya mitad está recubierta por la placa de cuarzo $\frac{1}{2}\lambda$, cuyo borde ha de aparecer como una línea precisa que divide el campo en dos partes iguales. Se mueve el botón G en el sentido conveniente hasta que se establezca la igualdad de intensidad luminosa en las dos mitades del campo. Si éstas aparecen *con el mismo color,* no hay que hacer otra cosa sino establecer la coincidencia de los ceros de la escala y del nonius, manejando el tornillo T. Si, por el contrario, las dos mitades del campo ofrecen coloraciones diferentes, estando una más teñida de rojo que la otra, se efectúan las operaciones siguientes: por medio del botón F se obscurece la mitad más roja del campo, después se restablece la igualdad de la iluminación entre las dos con el botón G, y se continúa así progresivamente y por tanteos sucesivos, hasta conseguir la completa uniformidad de coloración del campo, y entonces se practica la coincidencia de los ceros.

Cuando la disolución activa es incolora, la palanca U ha de estar en contacto con el tope, para emplear un ángulo de penumbra mínimo, bajando aquélla á medida que aumente la intensidad de coloración del líquido activo.

C. — Sacarímetros de franjas.

172. *a.— Sacarímetro de Senarmont Duboscq.*— Su órgano sensible es un doble polariscopio de Senarmont compuesto de cuñas de cuarzo cuyos ángulos se han modificado para conseguir una gran sensibilidad. Dicho polariscopio de Senarmont está dibujado en la figura 104, de frente y por sus dos costados. La placa de cuarzo normal al eje, *abcd,* está compuesta de las dos cuñas *bdd′,* positiva, y *bb′d′,* negativa. Junto á ella está colocada otra placa, *acfe*, compuesta también de las cuñas *ee′f*, positiva, y *e′f′f*, negativa. Si se coloca esta doble placa entre un polarizador y un analizador cruzados á angulo recto, aparecerá una franja negra en *hlm*, porque en esa línea los espesores de cuarzo positivo y negativo son iguales, anulándose las rotaciones contrarias. Si se coloca delante de la doble placa

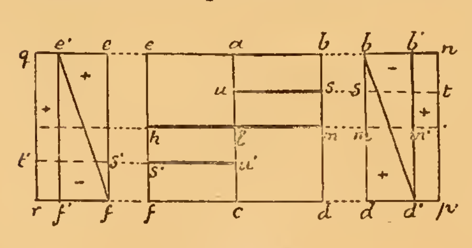


Figura 104.

de Senarmont una disolución activa, positiva por ejemplo, cuya rotación sea equivalente á la de la lámina de cuarzo positivo, representado por sus secciones *b'nd'p*, y *qe'f'r*, los espesores iguales de cuarzo positivo y negativo corresponderán, en la placa de la derecha (*bb'dd'*), á la línea *st*, y en la de la izquierda (*ce'ff'*), á la *s't'*. Por consiguiente, las franjas negras, en el frente de las placas no coincidirán, como antes, sino que se separarán: la correspondiente á la de la derecha habrá subido hasta *us*, y la de la izquierda habrá descendido hasta *u's'*. En resumen: no interponiendo ninguna sustancia activa, las franjas negras coinciden en las dos placas del polariscopio de Senarmont, y esa posición corresponde al cero del sacarímetro antes de empezar la observación. El mismo fenómeno ha de reproducirse cuando, por medio del compensador, se neutralice completamente la rotación producida por la sustancia activa, que es la causa de la separación de las franjas.

Este sacarímetro casi no se usa actualmente por su falta de sensibilidad, puesto que, siendo las franjas oscuras bastante anchas y sus bordes muy desvanecidos, no es posible apreciar con exactitud el momento de su coincidencia.

III. — Accesorios de los polarímetros y sacarímetros.

173. 1. — *Tubos para los líquidos activos.* — Los tubos que se emplean para contener los líquidos activos en las observaciones polarimétricas y sacarimétricas suelen ser siempre de cristal; si para investigaciones especiales es preciso usar tubos de metal, deben estar dorados en el interior, pero mates; tienen éstos el gran inconveniente de que sus variaciones de longitud, por efecto de la temperatura, son mucho mayores que en los de cristal. La mayor parte de las veces su longitud es de 2 decímetros; pero también se construyen más cortos, de 1 decímetro, y más largos, hasta de 10 decímetros. El diámetro interior oscila entre 6 y 12 mm., y el espesor de las paredes acostumbra á ser de 2 mm. Los tubos deben tener un diámetro interior que exceda sólo unos 3 mm. de los correspondientes á las aberturas de los diafragmas del polarizador y analizador. Los extremos de los tubos se tallan bien planos, y además hay que cuidar de que esos planos sean perfectamente paralelos entre sí y perpendiculares al eje del tubo. La tolerancia en su falta de paralelismo no debe exceder de 10 minutos. Para tubos cuya longitud no pase de 2 decímetros, el ángulo que forman los planos terminales se pue-

de medir muy cómoda y exactamente por medio del espectrómetro de Abbe (*). Si el ángulo es bastante grande, puede reconocerse ese defecto del modo siguiente: se cubren las extremidades del tubo, lleno de agua, con placas de cristal de caras paralelas, y se coloca aquél en un polarímetro, enfocando exactamente el anteojo; si entonces se hace girar al tubo alrededor de su eje, se enturbia notablemente el campo si sus planos terminales forman un ángulo considerable.

El cierre de las extremidades del tubo se efectúa con placas de cristal de caras exactamente paralelas. Para ese objeto, aquellas extremidades tienen monturas de latón fileteadas, á las que se atornillan unas tapas también de latón y provistas de diafragmas, por medio de las cuales se aprietan las placas de cristal contra los extremos esmerilados de los tubos de cristal; éstos deben sobresalir un poco de las monturas metálicas. Para que al atornillar la tapa de metal no se ejerza una presión excesiva sobre la placa de cristal, se interpone entre ambas una rodaja de goma ó de piel blanda. A pesar de eso, no debe atornillarse muy fuertemente la tapa, porque la doble refracción que se origina por presión en la placa de cristal perturba la uniformidad luminosa del campo y puede originar errores de muchos minutos al determinar la posición del cero del instrumento; pero como también hay láminas de cristal que sin ejercer ninguna presión sobre ellas pueden producir rotaciones de algunos minutos por efecto de tensiones internas, hay que dedicar á su examen óptico gran atención cuando se efectúen medidas de precisión. Se pueden eliminar estos errores midiendo exactamente el ángulo de rotación con el tubo vacio, pero cerrado con las tapas de cristal; después se llena el tubo, por una tercera abertura lateral, con el liquido activo que se va á ensayar, y de su ángulo de rotación se resta, con el signo que le corresponda, el medido con el tubo vacío.

Para evitar la doble refracción accidental que por presión excesiva de las tapas metálicas puede desarrollarse en las placas de cierre, se emplean en la actualidad los tubos con tapas de Landolt. La modificación consiste en que las tapas metálicas están provistas de resortes y se introducen á frotamiento, y no á tornillo.

174. *A. — Tubo con doble envoltura para las observaciones á temperatura constante.* — Los tubos de los polarímetros y sacarimetros carecen generalmente de cubierta protectora, y los liquidos que con-

(*) Se describe el procedimiento en *Kohlrausch Praktische Physik*, página 178 (1896).

tienen están sometidos directamente á la influencia de la temperatura del ambiente. Como la del laboratorio no se puede determinar con una aproximación superior á $\pm 3^\circ$, y el poder rotatorio de la mayor parte de las sustancias es influído en grado considerable por el calor, es necesario, en todas las medidas de precisión, determinar exactamente la temperatura del líquido activo durante la observación ó producir la que se desee. Eso se consigue del modo siguiente: se rodea el tubo de cristal con otro de latón, cuyo diámetro interior varía de 3 á 5 centímetros, y en el intervalo que existe entre los dos se produce una corriente de agua, á la cual se hace adquirir previamente la temperatura que se desee en un recipiente especial. La

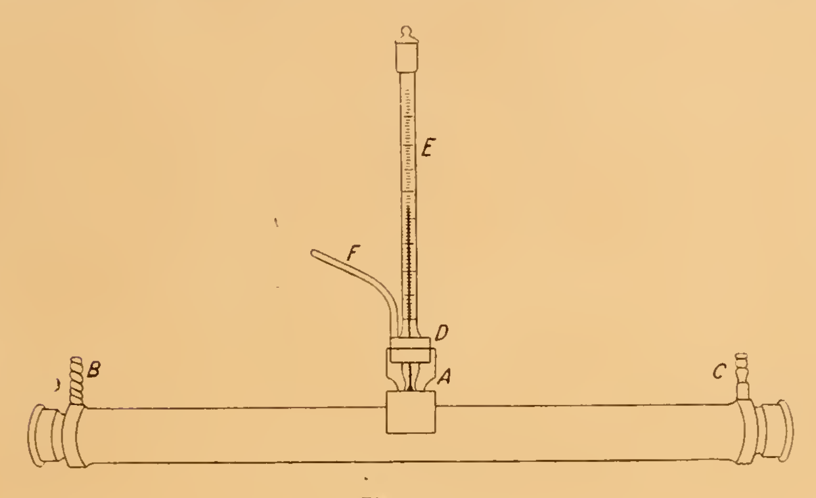


Figura 105.

figura 105 representa el tubo de doble envoltura; la interior es de cristal, y en el centro está soldado un tubo corto, *A*, que sirve para introducir un termómetro y también para verter el líquido activo. El tubo metálico exterior para la circulación del agua está provisto de los dos adicionales *B* y *C* para la entrada y salida del agua. La abertura *A* se cierra con el tapón esmerilado *D*, una vez que se ha introducido por ella el líquido activo, cuyo tapón tiene un orificio central por el cual pasa el depósito del termómetro, quedando cerrado herméticamente; este depósito debe quedar sumergido en el líquido, debiendo verse directamente su extremidad inferior cuando se mira por las extremidades del tubo de observación. El mencionado tapón *D* tiene un segundo agujero lateral, en el que se introduce un tubo capilar, al cual se adapta al exterior un tubito de goma. Por

éste sale una parte del aire que existe en el tubo *A* por encima del líquido activo y que es desalojado al introducir el termómetro; el resto se aspira con la boca, cerrando después el tubo de goma con unas pinzas. El termómetro *E* está dividido en décimos de grado, y comparado con otro tipo.

Antes de empezar las observaciones, se hace correr el agua caliente por el interior de la envoltura metálica durante quince minutos, y se hace continuar la corriente mientras duran aquéllas. El promedio *t* de las lecturas efectuadas en el termómetro, mientras dura la medida del ángulo de rotación, es aquella á la que deben referirse las determinaciones de la longitud del tubo y del peso específico del líquido para el cálculo de la rotación específica correspondiente á dicha temperatura ó $[\alpha]^{t^{\circ}}$

175. *B.—Tubo de longitud variable, de Schmidt-Haensch.*—Este aparato, cuya aplicación se describió en el párrafo (138), y que se

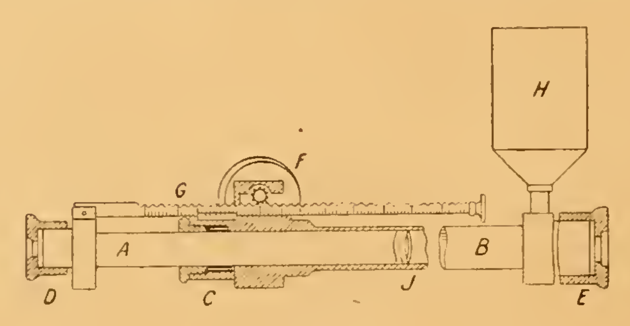


Figura 106.

emplea también para la comprobación de las escalas de los sacarímetros, está dibujado en la figura 106. El tubo *A* entra en el *B* á frotamiento y lo obtura perfectamente, sirviendo además para ese objeto la rodaja de piel *C*. Las tapas *D* y *E* de ambos tubos, son las comunes de tornillo. El movimiento del tubo *A* se efectúa por medio del piñón *F*, que engrana en la cremallera unida á dicho tubo, la cual lleva una escala dividida en milímetros. El tubo *B* es fijo, y tiene en *G* un nonius, que corresponde á la escala, con cuyo auxilio pueden medirse décimos de milímetro. El embudo *H*, que puede quitarse del aparato cuando convenga, sirve de depósito al líquido desalojado al introducir el tubo *A* en el *B*. En lugar de colocar la tapa del tubo *A* en *D*, se puede atornillar en su otra extremidad *J* un diafragma provisto de placa de cristal, con lo cual se acorta el tubo en la magnitud lineal *DJ*.

Para el empleo de los tubos de longitud variable, hay que advertir, que la introducción en ellos de las disoluciones no debe hacerse por el embudo *H*, sino que se quita éste, se tapa la abertura correspondiente con un tapón metálico que se da con el aparato; y después de estirar completamente el tubo, se pone vertical, con la extremidad *E* hacia arriba, y quitando esta tapa se introduce el liquido activo. Volviendo á atornillar la tapa *E*, se coloca el tubo horizontal y se pone nuevamente el embudo en su sitio; se acorta un poco el tubo, y entonces se echa en el embudo un poco del líquido. Para evitar una evaporación demasiado rápida, se aconseja cubrir el depósito *H* con una tapa atornillable, provista de un pequeño agujero para que se escape por él el aire al acortar el tubo.

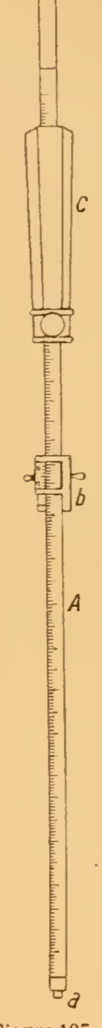


Figura 107

176. *C.—Medida de la longitud de los tubos.*—La mayor parte de las veces se atienen los observadores á los datos que proporciona el constructor, en lo que se refiere á las longitudes de los tubos; pero para las medidas polarimétricas de precisión, hay que conocer esas dimensiones, por lo menos, con la aproximación de 0,1 mm.; y es de desear, por consiguiente, que puedan medirse directamente. La figura 107 representa el aparato de Landolt para efectuar esas medidas. Consiste èn una escala metálica dividida en milímetros, que en su extremidad *a* tiene un corte perfectamente plano. El mango de madera *c* puede fijarse cómodamente en cualquier punto de la escala por medio de un tornillo de presión. A lo largo de la escala, se mueve á frotamiento suave la corredera *b*, que tiene también un corte perfectamente plano en su parte inferior, y está provista de un nonius por medio del cual se aprecian en la escala décimos de milímetro. Si se coloca verticalmente la escala *A* con el corte *a* apoyado sobre una placa de cristal, y se mueve la corredera hasta que toque también á la placa por su corte inferior, deben coincidir en esa posición los ceros del nonius y de la escala. Para medir la longitud de un tubo se pone en una de sus extremidades la placa de cristal sujeta con una tapa de tornillo, y se coloca verticalmente el tubo apoyando en una placa bien plana la extremidad cerrada; la otra queda abierta y por ella se introduce la escala hasta que su extremidad se apoye en la cara interior de la placa de cristal que cierra el tubo. Se

baja entonces la corredera del nonius y se apoya su corte en el borde superior del tubo, haciendo una lectura en la escala. Naturalmente, habrá de procurarse que la escala esté en posición vertical. Se efectúan otras tres medidas imprimiendo al tubo giros de 90°, 180° y 270°, y se adopta el promedio de las cuatro. Previamente hay que comprobar la exactitud de las divisiones de la escala, y además, tener en cuenta la temperatura.

Si se ha medido el ángulo de rotación de un líquido activo á diversas temperaturas, es preciso tener en cuenta los correspondientes cambios en la longitud del tubo. Con ese objeto se adoptan como coeficientes de dilatación lineal, para 1° de temperatura:

$\beta = 0,000008$ para el vidrio
$\beta = 0,000019$ para el latón.

Si la longitud del tubo á la temperatura de 20° es igual á l_{20°, se calcula su longitud á t°, por medio de la fórmula

$$l_{t^\circ} = l_{20^\circ} + l_{20^\circ}\,\beta\,(t^\circ - 20^\circ).$$

Si un tubo de cristal tiene una longitud á 20° de 200 mm. exactos, á la temperatura de 30° tendrá 200,016 mm. Esta corrección, por consiguiente, puede dejar de efectuarse siempre que no se trate de grandes cambios de temperatura ó de tubos muy largos.

2. *Focos luminosos.*

A.—Lámparas de luz blanca.

177. *a.—Lámparas de gas y petróleo.*—No hay que conceder gran importancia, en las lámparas que se usan para observaciones polarímétricas y sacarimétricas, á la constancia en la intensidad luminosa, si se procura que la marcha de los rayos dentro del aparato se verifique en la forma que se explicó en el párrafo (136). Las variaciones fotogénicas no influyen en el cambio de posición del cero.

Las lámparas de gas suelen tener triple llama plana, tubo metálico con una abertura circular cubierta por un cristal plano y reflector metálico. Las de petróleo son casi idénticas. Algunas suelen estar provistas de una lente condensadora; pero es completamente innecesaria en el caso actual, ó por mejor decir, perjudicial.

La lámpara de gas con mechero Aüer es muy recomendable, á causa de su gran potencia luminosa para la iluminación de los sacarímetros. El tubo de cristal del mechero Aüer se rodea con una pantalla cilíndrica de papel de asbesto ó porcelana, que en el sitio apro-

piado tenga una abertura suficiente para el paso de los rayos luminosos. El sacarímetro se dirige, naturalmente, á la parte más luminosa de la sustancia en ignición. No es necesario emplear tubos de cristal mate, pues á la distancia á que se coloca la lámpara, no causa perturbación ninguna la tela metálica que rodea á la llama.

178. *b.—Lámparas de luz eléctrica.*—Se componen de un pie, provisto de los elementos necesarios para dirigir la corriente eléctrica, que sostiene en posición vertical una lámpara de incandescencia, de unas 50 bujías, con la tensión de 100 á 110 voltios. El tubo metálico que rodea la bombilla de la lámpara tendrá una abertura, en el sitio conveniente, para dejar pasar la mejor luz.

179. *c.—Lámparas de luz de zircón.*—La luz blanca más intensa es, sin disputa, la de zircón. Para su producción es necesario un mechero Linnemann, alimentado con gas y oxígeno, en cuya parte más caliente se coloca una plaquita de zircón con montura de platino. También se emplean cilindros de zircón. Lo más conveniente es introducir el mechero en una caja de palastro, que debe estar provista de aberturas para el paso de la luz, una portezuela y una chimenea inclinada.

Son recomendables también los mecheros de luz de cal, alimentados con gas y oxígeno, que son muy baratos.

B.—Lámparas de luz monocromática.

180. *a.—Lámpara sencilla de gas y sodio.*—Para obtener una llama de sodio de larga duración, puede emplearse la lámpara dibujada en la figura 108, que consiste en un mechero Bunsen, que puede moverse verticalmente, sobre el cual se coloca una chimenea de palastro provista de una ventanilla. La abertura de salida del gas, *s*, está colocada lateralmente para que no puedan obstruirla los trocitos de cloruro de sodio que caen de la llama. La chimenea se fija á la altura conveniente por medio del tornillo *h*. En la columna giratoria *p* está colocado horizontalmento un pequeño brazo, que lleva en su extremidad un hacecillo de alambres finos de platino, los cuales están encorvados de modo que forman una pequeña cucharilla ó espátula. Si se la llena con sal común perfectamente desecada, y se coloca en el borde anterior de la llama, la sal fundida sube á la punta y produce, al volatili-

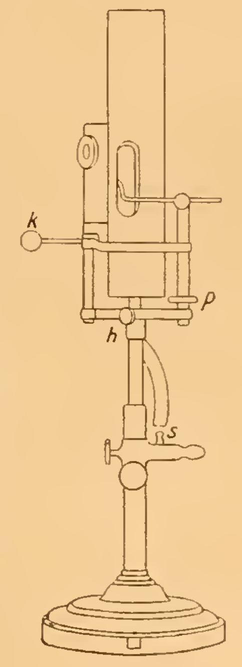


Figura 108.

zarse, una intensa coloración amarilla. Cerrando la portezuela *K*, provista de una abertura, no se deja paso sino á la parte más luminosa de la llama.

En lugar de sal común puede emplearse también carbonato de sodio calcinado; su volatilización es más lenta, pero la intensidad luminosa, menor.

181. *b.—Lámpara de sodio de Pribram.*—Si se quiere trabajar durante largo tiempo con intensidad luminosa constante, la lámpara más conveniente es la de Přibram, dibujada en la figura 109. La co-

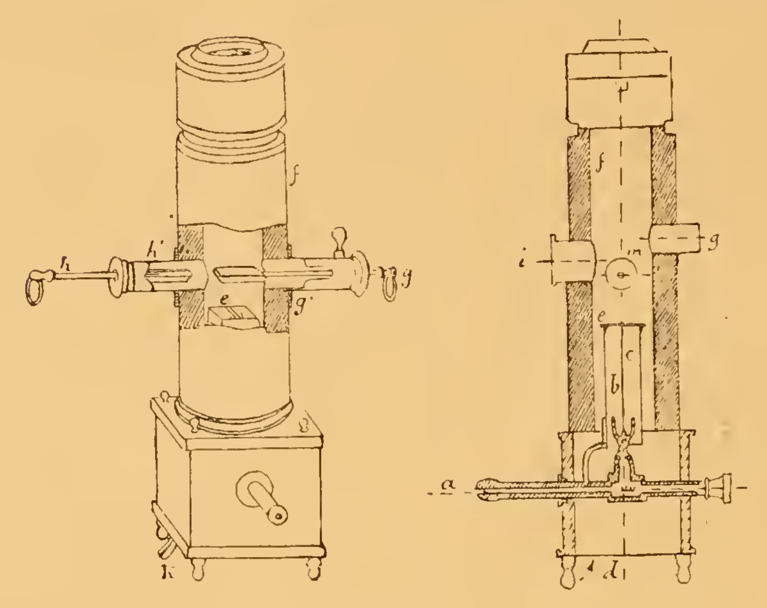


Figura 109.

rriente de gas que se introduce por *a*, sale por las toberas *b*, se mezcla en el tubo *c* con el aire, que entra por *d*, cuya cantidad se puede graduar haciendo girar un disco con aberturas de diversos tamaños por medio de la palanca *K*, y por fin, se enciende en *e*, donde hay una tela metálica. La chimenea *f*, revestida de asbesto, tiene cuatro aberturas: por la *m* se dirigen los rayos luminosos al aparato de polarización; la *i*, provista de una tapa, permite encender la lámpara y observar la llama; por las *g*, *h* se pueden introducir en la llama dos navecillas de platino, llenas de cloruro de sodio.

182. *c.—Lámpara de sodio de Landolt.*—Está dibujada en la figura 110 y produce una luz de sodio mucho más intensa que la de las lámparas antes descritas. Un mechero de Muencke *A*, que es un me-

chero de Bunsen con una caperuza cónica de tela metálica á la que afluye una gran corriente de aire de modo que desaparece el cono interior oscuro de la llama, está fijo en un soporte de hierro, cuya varilla sostiene, á alturas variables, la caja cuadrangular *B*, construída de palastro. Su cara anterior tiene una abertura circular, ante la cual se mueve á corredera una placa de latón con tres agujeros circulares de 20, 15 y 10 mm. de diámetro, respectivamente. El borde superior de la chimenea cilíndrica de la lámpara de gas *A* está provisto de cuatro muescas donde se introducen dos alambres de níquel *D*, cada uno de los cuales tiene arrollado en su mitad un trozo de tela de alambre fino de níquel, que se introduce previamente en sal fundida. Esta última operación se efectúa muy sencillamente colocando las varillas, con los trozos de tela metálica, en una canal de plancha de níquel, como se ve en la figura 111, en la cual se ha fundido de antemano el cloruro de sodio por medio de dos mecheros Terquem. Bajando la chimenea hasta que los cilindros de tela metálica impregnada de sal, de las varillas *D*, *D*, se encuentren sobre el borde superior de la caperuza cónica del mechero Muencke, adquieren la parte anterior y posterior de la llama una coloración amarilla intensa.

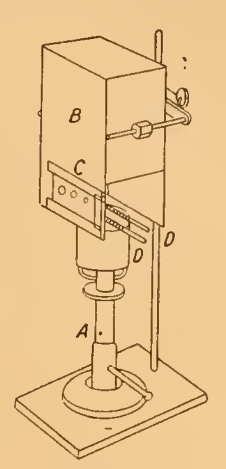
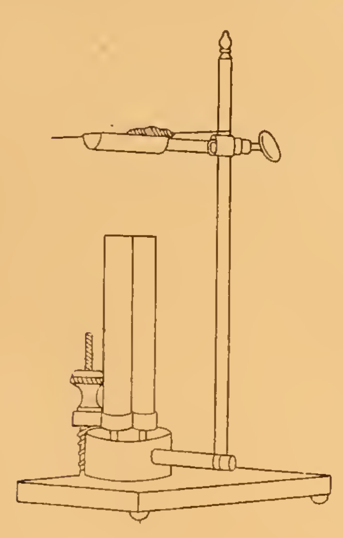


Figura 110.

Si se emplea en lugar del cloruro el bromuro de sodio desecado, según indicación de Fleischl v. Marxow, se obtiene una intensidad luminosa mayor; pero esa sustancia se volatiliza antes que la sal, y se producen además en la llama vapores de bromo, por lo cual hay que colocar las lámparas debajo de chimeneas de buen tiro, pues los vapores de bromo causarían graves daños á los aparatos de polarización.


Figura 111.

183. *d.— Mechero de luz intensa de sodio.* — Producen una luz de extraordinaria intensidad las varillas ideadas por Du Bois, compuestas de bicarbonato de sodio, bromuro de sodio y goma tragacanto, las cua-

les se queman en lámparas de oxígeno de Linnemann; pero como esas varillas producen también vapores de bromo, se deben adoptar las precauciones antes indicadas. El aumento de intensidad luminosa no se consigue sino á costa de un extraordinario consumo de material, puesto que una varilla de 14 centímetros de largo y 4 mm. de grueso se volatiliza completamente en unos diez minutos. Si se quieren emplear dichas varillas es preciso usar un regulador para que su posición en la llama sea siempre la misma. Esos inconvenientes se evitan con las varillas de Gumlich, compuestas de carbonato de sodio fundido y cuyas dimensiones son: 15 centímetros de largo, y 6 mm. de grueso, efectuándose su volatilización en lámparas de Linnemann, con corriente de oxígeno. No se producen con ellas vapores perjudiciales, y se queman tan lentamente, que durante un tiempo de siete minutos, casi no hay que tocar la varilla para cambiar su posición en la llama. Aunque no producen la intensidad luminosa que las de Du Bois, es suficiente para todas las observaciones polarimétricas. Como, además el trabajo con las varillas de carbonato de sodio es muy limpio, se recomienda muy especialmente su empleo para la producción de la luz del sodio.

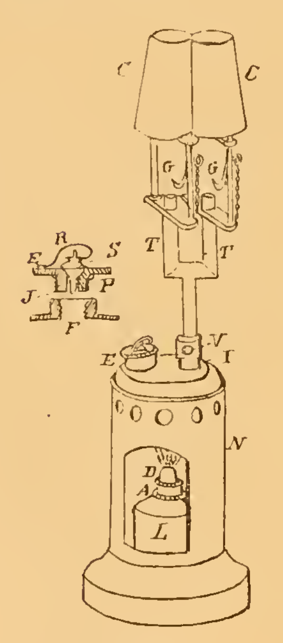


Figura 112.

184. *e.—Eolípila de Laurent.*—Cuando no se dispone de gas, y es preciso emplear la luz del sodio, hay que recurrir á la eolípila de Laurent, alimentada con alcohol, que produce una luz amarilla intensa. Según se ve en la fig. 112, consta de las siguientes partes:

L.—Lámpara para calentar el depósito de alcohol *H.*

A.—Portamecha atornillada á la lámpara.

B.—Graduador de la mecha, que se atornilla en *A.*

N.—Soporte sólido, que contiene en su interior la lámpara y en cuya parte superior cilíndrica se introduce á frotamiento el depósito ó caldera para el alcohol *H.*

H.—Caldera de cobre rojo, llena de alcohol ó de una mezcla de dos partes de éste y de una de esencia de trementina.

T, *T*.—Tubo bifurcado, atornillado sobre el *I*, que está unido á la caldera.

C, *C*.—Chimeneas á las cuales se fijan las cucharillas de platino *G*, *G*, que contienen el cloruro de sodio, ó la sal de este metal que se emplee.

V.—Regulador de la entrada de aire á los tubos *T*, *T*, que son los mecheros.

El depósito ó caldera *H* está provista de la válvula de seguridad *E*, cuyos detalles están representados aparte y son:

E.—Tornillo hueco donde se introduce la válvula *S*.

P.—Rodaja de plomo para la obturación.

J.—Vástago de la válvula.

R.—Resorte que sostiene la válvula.

Hay que asegurarse de que la válvula funciona bien y no está adherida á la abertura donde entra. El resorte ha de permitir que la válvula salga con facilidad cuando se ejerce sobre el vástago *J* una presión determinada. En el interior de *I* hay un cono, provisto en su vértice de un pequeño agujero por donde salen los vapores de alcohol producidos en la caldera. Hay que asegurarse bien de que ese agujero no está obstruído, introduciendo para ello una aguja, que debe penetrar 4 ó 5 milímetros.

Llenos el depósito ó caldera y la lámpara, se aprieta bién el tornillo *E*, se abre el regulador de la entrada de aire, *V*, y se enciende la lámpara *L*, teniendo cuidado de que no salgan más que 4 milímetros de mecha. Los mecheros *T*, *T*, se encienden cuando se oye una ligera crepitación producida por la salida de vapor de la caldera, cerrando antes con la pieza *V* la entrada del aire; una vez encendidos aquéllos, se abre poco á poco dicha entrada hasta conseguir la llama más conveniente. Si se han encendido demasiado pronto los mecheros, el vapor se inflama en el interior de ellos, y entonces se cierra completamente la entrada del aire, la llama vuelve á salir al exterior y se la apaga soplando, esperando después algún tiempo antes de volver á encender. Cuando la presión en la caldera es suficiente, las llamas de los mecheros *T* poseerán en su interior un pequeño cono violado, que estaudo al principio demasiado bajo y dotado de movilidad, se fijará bien pronto dando la llama una luz amarilla intensa. Cuando la marcha de la eolípila es regular, se oye una crepitación frecuente y acompasada.

Es preciso graduar perfectamente la lámpara *L*, dejando salir mayor ó menor cantidad de mecha por medio del tornillo *D*. Si no

produce bastante calor, los mecheros no dan la intensidad luminosa necesaria, y las llamas tienden á introducirse en los tubos; si el calor es excesivo, salen aquéllas fuera de la extremidad de los tubos y se apagan.

Cuando el alcohol está próximo á agotarse en la caldera, al cabo de veinticinco minutos proximamente, las llamas toman un aspecto particular; no tienen cono interior, se alargan y la crepitación se hace más lenta. Se cierra entonces la entrada del aire y se apagan los mecheros, volviendo á llenar el depósito y comprobando si es necesario echar también alcohol en la lámpara. Hay que cuidar de que ésta no produzca excesivo calor al principio, y no olvidar ninguna de las precauciones anteriores, pues se emplean líquidos muy inflamables, cuyo manejo es peligroso.

Las llamas de los mecheros han de proyectarse una sobre otra en la dirección del eje del polarímetro.

Se construyen también eolípilas de un solo mechero.

185. *f.— Lámpara eléctrica de mercurio de Arons-Lummer.*— Todas las lámparas de luz homogénea hasta ahora descritas producen sólo la amarilla del sodio; pero en la actualidad puede emplearse otra lámpara que produce una luz homogénea de gran intensidad. Dicha lámpara, ideada por Arons (*) y perfeccionada después por Lummer (**), está dibujada en la figura 113. El tubo cilíndrico *B*, con bases planas *s*, está unido en su parte media con otros dos tubos de cristal *A*, *C*, verticales y más cortos, cerrados por su parte inferior, donde están soldados los alambres de platino *m*, *n*. Al tubo *B* va también unido, en su parte superior, el tubo más estrecho *r*. Después de bien seco y limpio el tubo *ABC*, se llenan con mercurio *A* y *C*, se pone el tubo *r* en comunicación con la máquina neumática de mercurio, y después de hacer el vacío, se cierra á la lámpara el tubo *r*. Se dirige después á *m* y *n* la corriente producida por 30 acumuladores eléctricos y se produce el arco voltaico de la luz de mercurio, cuando inclinando el aparato, ó por me-

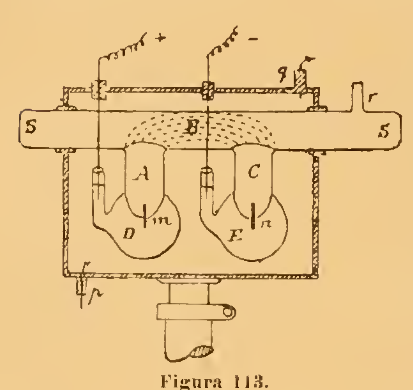


Figura 113.

(*) Arons: *Wied. Ann.;* 47-757 (1892).
(**) Lummer: *Zeitschr. f. Inst.;* 15-294 (1895).

dio de sacudidas, se establece por un momento el contacto metálico entre el mercurio de *A* y *C;* se pone después horizontal el tubo *B*. Toda la sección transversal de éste aparece entonces iluminada con una luz intensa blanco-agrisada que, reflejada en las paredes mates del tubo, sale libremente en estado difuso por las caras *s*. Su intensidad es tanto mayor cuanto más grande sea la de la corriente eléctrica. Si se emplean corrientes hasta de 10 amperios, deben protegerse contra el calor tan grande que se produce los alambres de platino *m*, *n*. Para ese objeto sirven los recipientes *D*, *E*, soldados á las extremidades inferiores de los tubos *A*, *C*, los cuales se llenan también con mercurio hasta que en él se introduzcan completamente las extremidades inferiores de dichos alambres *m* y *n*, con lo cual quedan éstos totalmente sumergidos en mercurio. Por medio de los tubos laterales de los recipientes *D* y *E*, los alambres que conducen la corriente se ponen en contacto con el mercurio.

Cuando la corriente es muy intensa, se desarrolla una gran cantidad de calor en el arco voltaico, y para evitar que por esa causa salte el tubo *B*, se introduce la lámpara en una caja refrigerante, alimentada con agua corriente, que entra por *p* y sale por *q*, según se indica en la figura. Las dos extremidades *s*, *s* del tubo sobresalen de la caja refrigerante, y por ese medio la gran cantidad de mercurio que se condensa, lo hace en las paredes laterales del tubo *B*, pero no en sus extremidades; si no fuera así, sufriría continuas intermitencias la intensidad luminosa de la lámpara. Usando la caja refrigerante se puede elevar la intensidad de la corriente desde 2 á 20 amperios, sin temor de que se rompa la lámpara. La descarga eléctrica es discontinua, y no obstante, el fenómeno luminoso es continuo. A eso se debe que, siendo pequeña la tensión de la corriente en los electrodos de mercurio, de unos 17 voltios, sea necesaria una fuerza electromotriz tres veces mayor, por lo menos, para la producción del arco voltaico.

Este produce un espectro de rayas extraordinariamente brillantes. Para la polarimetria se emplean pocas de ellas; es de grandísima intensidad luminosa la correspondiente á la longitud de onda 546,1 $\mu\mu$, en el verde amarillento. Si se quiere emplear esa luz, es preciso aislarla por un método espectroscópico.

CAPÍTULO QUINTO

METODOS Y APARATOS PARA EL ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN ROTATORIA

I. - Método de Broch.

186. Para la determinación de la dispersión rotatoria de una sustancia es preciso medir los ángulos de rotación con luces de diferentes longitudes de onda. Eso puede conseguirse con uno de los polarímetros descritos, empleando diversas luces homogéneas, que es el procedimiento que se describirá más adelante. Antes daremos cuenta de otros métodos empleados para la determinación de la dispersión rotatoria.

El de Broch, descrito casi al mismo tiempo por Fizeau y Foucault, es el siguiente: se emplea la luz solar, la cual se refleja horizontalmente por un helióstata, dirigiéndola á una habitación oscura. Los rayos luminosos atraviesan los siguientes órganos: la ranura verti-

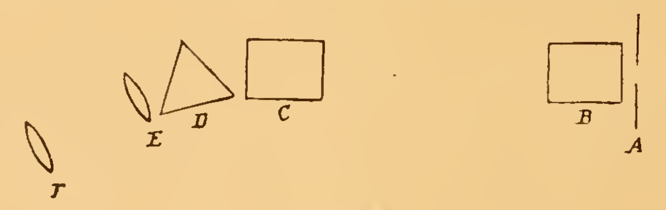


Figura 114.

cal *A* (fig. 114), el polarizador *B*, el analizador *C*, el prisma *D*, colocado en la posición de desviación mínima, y el anteojo *EF*, que está provisto de retículo. Para ajustar el aparato, se coloca la sección principal del analizador giratorio *C*, paralela á la del polarizador *B*, se alumbra la ranura *A* con luz de sodio, y se enfoca con el ocular *F* del anteojo la imagen de la ranura formada por el objetivo acromático *E*. Después de quitar la luz de sodio se ve por el ocular *F*, cuando los rayos solares alumbran la ranura *A*, un espectro

con las rayas de Fraunhofer. Para poder colocar en el centro del campo la parte del espectro que se desee examinar, el anteojo puede girar en un plano horizontal alrededor de un eje vertical que pasa por el centro del prisma. Primeramente se coloca el analizador G, sin interponer la sustancia activa, en la posición de máxima oscuridad, que es el cero del instrumento. Se coloca después la sustancia que se va á estudiar entre B y C, y aparece otra vez en el campo del anteojo el espectro solar con las rayas de Fraunhofer; si se hace girar el analizador, se encuentra una posición en que aparece en el campo una franja oscura vertical, que se mueve en el espectro si continúa el giro del analizador. Una condición esencial para que eso suceda es, sin embargo, que la dispersión rotatoria sea bastante grande comparada con la dispersión que produce el prisma. La causa del fenómeno de la franja oscura es que el analizador, durante su giro, extingue unas tras otras aquellas radiaciones cuyos planos de polarización coinciden con su sección principal. Si se ha colocado de antemano un hilo del retículo en coincidencia con una de las rayas de Fraunhofer, y luego, por el movimiento del analizador, se lleva la franja negra á coincidir también con el mismo hilo del retículo, el ángulo medido en el círculo graduado del polarímetro es el de la rotación de la sustancia para la raya considerada del espectro. De la misma manera se puede medir la rotación para otra raya cualquiera. En lugar de cruz filar, el retículo se compone de dos hilos paralelos muy próximos. La franja oscura es tanto más estrecha y precisa en sus bordes cuanto mayor sea el ángulo de rotación, y, por consiguiente, la dispersión.

Soret y Sarasín, en sus medidas de la dispersión rotatoria del cuarzo han eludido la observación bastante inexacta de la colocación del analizador en el cero, usando primero una placa negativa de cuarzo y poniendo en coincidencia la franja oscura con una de las rayas del espectro, se quita después la placa negativa y se coloca otra positiva, moviendo el analizador hasta conseguir nuevamente la coincidencia de la franja negra con la misma raya. Del giro del analizador se deduce un ángulo de rotación para la raya de Fraunhofer considerada, correspondiente á una placa de cuarzo positiva ó negativa, cuyo espesor es igual á la suma de los de las dos empleadas en la experiencia. Por múltiples perfeccionamientos ha convertido Lippich el método de Broch, en uno de los más precisos, pero para los detalles hay que consultar el trabajo original (*).

(*) Lippich: *Wien. Sitzungsber.*—II, 85, 307 (1882).

Después, ha mejorado también Wiedemann (*), el método de Broch, empleando una doble placa de cuarzo normal, de espesor variable. Dicha placa de cuarzo se compone de dos mitades yuxtapuestas, una dextrogira y otra levogira; cada una de estas mitades, está constituída por dos cuñas de diferente signo, una de las cuales puede resbalar sobre la otra por medio de un tornillo micrométrico, variándose así á voluntad el espesor óptico de la placa; pero dicho espesor es siempre el mismo en las dos mitades, y está medido por la diferencia entre los espesores de las dos cuñas en el trayecto de los rayos luminosos.

La ranura vertical (fig. 114) está entre *B* y *C*, pero á pequeña distancia de *B*, y se coloca entre *A* y *B*, inmediatamente detrás de la primera, la doble placa (fig. 115), teniendo cuidado de que la línea de unión de sus dos mitades, *ab*, esté horizontal ó perpendicular á la ranura *A*. Empleando luz solar, se ve con el anteojo el espectro con las rayas de Fraunhofer, dividido en dos partes, que corresponden á las dos mitades de la placa de cuarzo. Como éstas tienen siempre el mismo espesor, harán girar en opuestos sentidos, pero el mismo ángulo, á los planos de polarización de las diversas radiaciones luminosas de que se compone la luz blanca. Las que son extinguidas por el analizador, forman, en sus respectivos espectros, franjas oscuras y éstas coincidirán en los dos espectros, si los colores á que corresponden han experimentado en sus planos de polarización rotaciones, cuya suma es un múltiplo de 180°. Supongamos que, para una posición determinada del analizador y un cierto espesor de la placa, las dos franjan oscuras que coinciden corresponden al rojo; moviendo el tornillo micrométrico en sentido conveniente para que el espesor de la placa vaya disminuyendo, podrá conseguirse que los planos de polarización de los colores amarillo, verde, azul, violeta, vayan ocupando sucesivamente la posición que primitivamente tenía el del rojo, y por consiguiente, las dos franjas negras, sin dejar de coincidir, irán moviéndose paralelamente, desde el color rojo hasta el violeta de los dos espectros.

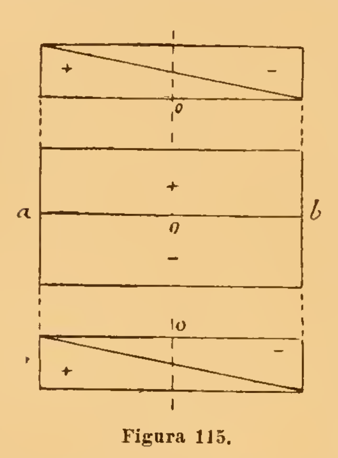


Figura 115.

(*) Wiedemann: *Lehre von der Elektricität*, 3, 914 (1883).

Explicado esto, veamos cómo se consigue medir el ángulo de rotación de una sustancia para una raya determinada de Fraunhofer. Antes de interponer la sustancia activa, se mueve el anteojo hasta conseguir que la raya del espectro, para la cual se quiere hacer la medida de la rotación, caiga entre los dos hilos paralelos del retículo; se hace girar después el analizador hasta que las dos franjas oscuras coincidan en un punto cualquiera del espectro, y variando luego en sentido conveniente el espesor de la placa, se conseguirá que dichas franjas coincidan también con los hilos del retículo. Esta posición del analizador corresponde al cero del aparato. Interponiendo ahora la sustancia activa; el plano de polarización del color correspondiente á la raya que se escogió para la medida, y que estaba paralelo á la sección principal del analizador, en las dos mitades de la placa de cuarzo, sufrirá una rotación por efecto de la interposición de la sustancia activa, y las radiaciones extinguidas por el analizador no serán las mismas, dejando, por consiguiente, de coincidir las dos franjas oscuras entre sí y con los hilos del retículo. El ángulo de giro del analizador, para conseguir nuevamente esa coincidencia, es el de rotación de la sustancia para la raya del espectro elegida.

El espectropolarímetro construído más tarde por Fleischl (*), no es más que un aparato de Wiedemann imperfecto, cuya doble placa de espesor variable se ha sustituído por otra de grueso constante, de modo que no se pueden medir los ángulos de rotación, sino para una sola raya de Fraunhofer.

II.—Método de Lang.

187. El principal inconveniente del anterior método de Broch es que exige el empleo de la luz solar, la cual no está siempre á disposición del observador. Como ha demostrado Lang, dicho método puede fácilmente transformarse de modo que en lugar de la luz solar con las rayas de Fraunhofer, pueda usarse la blanca de una lámpara, con rayas espectrales producidas artificialmente. La mejor disposición que puede darse al aparato, es la dibujada en la figura esquemática 116. Por medio de la lente *B* se forma una imagen del intenso foco de luz blanca *A* en la ranura vertical *C*. La luz proce-

(*) Fleischl: *Repert. d. Exper. Phys.*, 21-323 (1885).

dente de ésta atraviesa primero un sencillo aparato de polarización de Mitscherlich, compuesto de la lente condensadora *D*, el polarizador *E* y el analizador giratorio *F*, y luego un espectroscopio ordinario de *G* á *L*. La distancia focal de la lente condensadora *D* ha de ser igual á la mitad del intervalo entre *D* y *G*, y se coloca la ranura *C* en tal posición, que su imagen, formada por la lente *D*, se proyecte exactamente en la ranura *G* del espectroscopio. Esta última se encuentra en el plano focal principal de la lente acromática *H;* el prisma *J*, en la posición de mínima desviación. La imagen del espectro, formada por el objetivo *K* del anteojo, se mira con el ocular, provisto de un retículo, que se compone de dos hilos verticales próximos. El anteojo *KL*, puede moverse en un plano horizontal. Se ajusta el espectroscopio en la forma ordinaria conocida.

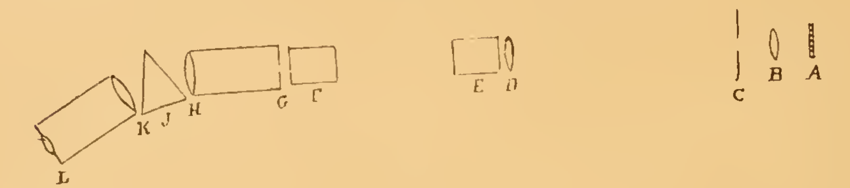


Figura 116.

Para medir el ángulo de rotación de una sustancia correspondiente á una raya espectral determinada, hay que practicar las siguientes operaciones: 1.ª, se determina el punto cero del aparato, colocando el analizador *F* en la posición de máxima oscuridad; 2.ª, se quita la luz blanca *A*, ó se interceptan sus rayos, y se coloca entre *B* y *C*, casi tocando á esta última, una luz homogénea correspondiente á la raya á la cual queremos referir las medidas, ó por lo menos que la contenga, y se mueve el analizador hasta que dé paso al máximum de luz; mirando por el anteojo, no se ve entonces un espectro continuo, sino las rayas brillantes y bien definidas, correspondientes á la luz empleada; se mueve el anteojo hasta que una de esas rayas quede incluida dentro de los hilos del retículo; 3.ª, se separa la luz homogenéa, se vuelve á colocar la blanca *A*, dándole su máxima intensidad, se interpone la sustancia activa y se hace girar el analizador *F*, hasta que aparezca en el espectro la franja oscura, y se continúa el giro, en la dirección conveniente, hasta que aquélla quede comprendida dentro de los hilos del retículo, en cuya posición se efectúa la lectura del círculo graduado. Se puede comprobar que el anteojo no se ha movido, volviendo á colocar la luz homogénea y viendo si la raya brillante elegida continúa coincidiendo con el re-

tículo. Si se quiere emplear la doble placa de Wiedemann, descrita anteriormente, se ha de colocar inmediatamente delante de la ranura *G* y el analizador, entre *G y H*.

Para la producción de las rayas brillantes se pueden emplear las más diversas luces homogéneas. En primer lugar, se introducen en el mechero Bunsen, por medio de una cucharilla de platino, perlas de diferentes sales metálicas, y, especialmente, cloruros y carbonatos de sodio, litio, talio, potasio y estroncio. En segundo lugar, puede emplearse la luz de un tubo de Geissler, lleno de hidrógeno. Si se coloca, por fin, en un tubo de esta última clase algo de mercurio ó algunos trocitos de cadmio, se puede emplear la luz que emiten esos metales al calentarse, para producir rayas espectrales brillantes. En el cuadro siguiente se indican las de algunas de las luces indicadas, expresando sus longitudes de onda.

COLOR DE LAS RAYAS	RAYAS BRILLANTES	LONGITUDES DE ONDA — μ μ
Rojo	*K* . α	768,0
	Li . α	670,8
	H . α	656,3
	Cd	643,8
Amarillo	*Na*	589,3
	Hg	579,0
	Hg	576,9
	Hg	546,1
Verde	*Tl*	535,1
	Cd . 4	508,6
Azul	*H* . β	486,1
	Cd . 5	480,0
	Cd . 6	467,8
	Sr . δ	460,8
	Hg	435,9
	*H*γ	434,0
Violeta	*Hg*	407,8
	K . β	404,6

Como se ve, las anteriores rayas son suficientes para medir la dispersión rotatoria de una sustancia.

III.—Método de Lippich.

188. Los de Broch y Lang producen resultados, tanto más exactos, cuanto mayor es la dispersión rotatoria; pero si ésta es pequeña, las franjas oscuras son anchas y de bordes difuminados, así es que las coincidencias son muy inexactas. Entonces es preferible el método de Lippich.

La luz penetra primero en un espectroscopio y después en el polarímetro, que suele ser de penumbra de Lippich, con campo dividido en dos ó tres partes. La disposición de los diversos órganos está representada esquemáticamente en la fig. 117. La lente *B* forma una

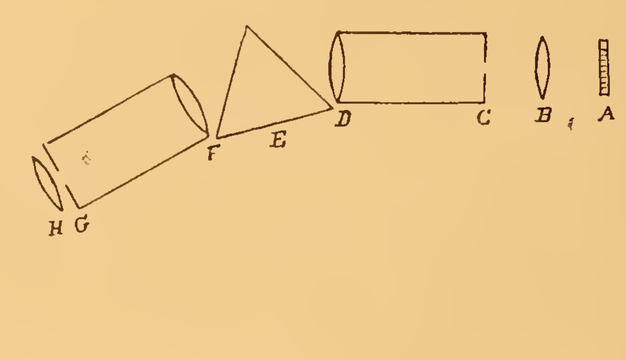


Figura 117.

imagen del foco luminoso en la ranura vertical *C* del espectroscopio; esta última está situada en el plano focal principal de la lente acromática *D*. Los rayos que atraviesan el prisma *E*, colocado en la posición de mínima desviación, y la lente acromática *F* forman en la pantalla *G* un ancho espectro, y la ranura de que esa pantalla está provista no deja paso, sino á un solo color del espectro, con el cual se ilumina el polarímetro. La ranura de *G* proporciona, pues, la luz homogénea, y ha de dársele una posición tal, que su imagen precisa, formada por la lente condensadora *J*, se proyecte exactamente en el diafragma del analizador. Para centrar más los rayos se recomienda colocar inmediatamente detrás de la ranura la lente *H*, que forma una imagen de la lente *D* en la condensadora *J*. Se deben disponer también *A* y *B* de tal modo, que la lente *D* esté uniformemente iluminada. El colimador *C D*, que contiene la ranura *C* del espectroscopio, puede girar alrededor de un eje horizontal perpendicular

á su eje de figura, y por ese medio se consigue que se proyecte en la ranura *G* la parte del espectro que se desee. Pero para eso es preciso que *B* y *A* estén unidos al colimador, y le sigan en su movimiento. Se recomienda por esa circunstancia el empleo de una lámpara pequeña y de poco peso, como la de luz de zircón, de Linnemann. Si se observa con luz solar, se coloca en lugar de *A* un pequeño espejo movible, con cuyo auxilio se puede reflejar la luz del helióstata en la dirección del eje del colimador, cualquiera que sea su posición.

Es muy apropiado para su aparato, según Lippich, el espectroscopio de visión directa de Hilger, con hemiprisma de Christie, puesto que con él se consigue muy sencillamente, haciendo girar al prisma, que una parte cualquiera del espectro coincida con la ranura *G*. El espectroscopio debe graduarse convenientemente para poder saber inmediatamente la longitud media de onda del color que pasa por la ranura *G*, en una posición cualquiera del colimador. Con ese objeto se ilumina la ranura *C*, sucesivamente con las luces homogéneas descritas anteriormente (187), y se hace girar al colimador *C D* hasta que la imagen de la ranura *C* coincida exactamente con la *G*, lo cual se puede comprobar perfectamente por medio de una lente. En las diversas posiciones que ocupe el colimador en el círculo que mide su giro, se anotarán las longitudes de onda correspondientes á las luces homogéneas empleadas en la anterior experiencia, pudiendo medirse para cada una de esas posiciones el ángulo de rotación de la sustancia, en la forma usual. Para la graduación del espectroscopio puede emplearse también la luz del sol, proyectando sobre la ranura *G* las diversas rayas de Fraunhofer.

Cuanto mayor es la dispersión rotatoria, tanto más estrechas deben hacerse las ranuras *C* y *G*, para que la luz que penetre por esta última tenga la suficiente homogeneidad. Si la dispersión es muy grande no puede emplearse el método de Lippich, porque exige entonces una ranura tan estrecha, que con ella se obtendría difícilmente la conveniente iluminación del campo. En ese caso, vale más recurrir á los procedimientos de Broch y Lang.

Con el método de Lippich coincide completamente el de Seyffart, cuya patente de invención es del año 1886; pero como el aparato correspondiente, tanto en lo que se refiere á la parte óptica, como á la mecánica, es muy complicado, sin que por ello se consiga mayor exactitud que con el de Lippich, no nos ocuparemos de él. Lo mismo sucede con el nuevo espectrosacárimetro de Glan.

IV.—Método de Lommel.

189. Lommel ha modificado el aparato de Broch, con la adición de una cuña de cuarzo, de tal manera, que lo mismo que sucede con el polaristrobómetro de Wild, la colocación en el cero se efectúa al desaparecer ciertas franjas de interferencia. La luz solar, polarizada por un nicol *A* (fig. 118), cuya sección principal forma un ángulo

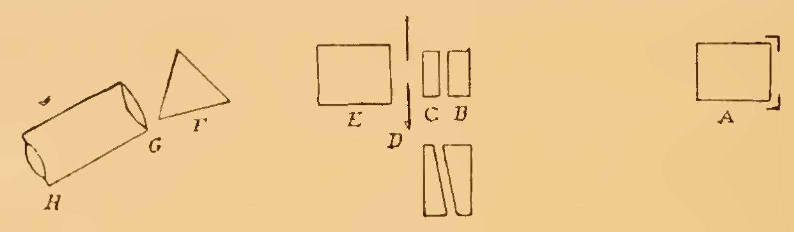


Figura 118.

de 45° con el plano horizontal, penetra por la ranura vertical *D*, delante de la cual se encuentra una cuña de cuarzo *C*, con un ángulo de 7° á 8°, cuya arista, paralela al eje óptico, es perpendicular á la ranura *D*. Inmediatamente detrás de ésta se halla el analizador *E*, cuya sección principal es perpendicular ó paralela á la del polarizador, y, por consiguiente, en ambos casos forma ángulos de 45° con el plano horizontal. La desviación de los rayos que produce la cuña de cuarzo *C* es compensada por la que en sentido contrario origina la de vidrio *B*. Los rayos que han atravesado el analizador sufren la dispersión en el prisma *F*, colocado en la posición de mínima desviación, y el espectro formado se examina con el anteojo *G H*.

Estando la sección principal del polarizador á 45° de los ejes de elasticidad de la cuña de cuarzo, los rayos polarizados que atraviesan esta última se descomponen en otros dos cuyas vibraciones se efectúan en las direcciones de dichos ejes de elasticidad, propagándose con diferente velocidad en el cuarzo; á la salida de la cuña han contraido un retardo relativo é interfieren en el analizador, originándose una coloración, que depende de las radiaciones que se han anulado por interferencia. A cada punto de la ranura vertical *D* corresponde un color diferente, porque los espesores de cuarzo que atraviesan los rayos, varían en los diferentes puntos de la ranura. En esas condiciones, el espectro producido por el prisma *F*, puede considerarse como compuesto de un número infinito de espectros lineales colocados unos sobre otros, y en los que se marcarán con puntos ne-

gros las radiaciones que en cada uno se hayan anulado por interferencia. Como esos puntos negros ocupan posiciones que varían gradualmente de un espectro á otro, su reunión en el espectro general, constituirá franjas negras, oblicuas con respecto á la dirección de la ranura, que es vertical, y á la de las rayas de Fraunhofer, las cuales serán siempre visibles. Si ahora se hace girar 45° al polarizador, su sección principal se colocará paralelamente á uno de los ejes de elasticidad de la cuña de cuarzo, y por consiguiente, los rayos que la atraviesen no sufrirán descomposición, ni habrá, á causa de ello, interferencias. Todos los puntos de la ranura, examinados con el analizador, aparecerán, pues, iluminados con luz blanca, y en el espectro habrán desaparecido las franjas oscuras oblicuas. Esa posición del polarizador corresponde al cero del aparato.

Colóquese ahora la sustancia activa entre *A* y *B*, y por efecto de la rotación que imprime á los planos de polarización de los diversos colores elementales, volverán á aparecer las franjas oblicuas. Si por el movimiento del polarizador se llega á una posición en que el plano de polarización del color rojo, por ejemplo, sea paralelo á uno de los ejes de elasticidad de la cuña, el ángulo de giro del polarizador medirá la rotación producida por la sustancia en el color rojo. Pero veamos en qué se conoce que el plano de polarización de ese color es paralelo á uno de los ejes de elasticidad de la cuña. Cuando eso suceda, los rayos rojos atraviesan el cuarzo, desde la arista de la cuña hasta su base, sin sufrir descomposición ni interferencia; de modo que, aunque los diversos puntos de la ranura *D* aparezcan diversamente coloreados examinados con el analizador, en la composición de esos colores entrará el rojo, que no se anula por interferencia. De aquí se deduce que en el espectro general el color rojo estará exento de franjas oscuras. El mismo razonamiento puede aplicarse á todos los demás colores elementales, respecto á los cuales se pueden medir de igual modo las rotaciones.

V. — Método de los filtros ópticos de Landolt.

190. Los métodos aplicados hasta ahora exigen aparatos de alguna complicación; el de Landolt no requiere sino el polarímetro, y es muy recomendable, por su comodidad, en todos los casos en que no es precisa una gran exactitud, siempre que los ángulos de rotación sean menores de 100°. Por este método se consigue separar de la luz blanca, producida por un foco ordinario, los diversos colores

elementales de que se compone, con auxilio de diferentes medios absorbentes. Si se efectúan medidas de rotaciones con cada uno de estos colores, bastante homogéneos, quedará determinada la dispersión rotatoria de la sustancia activa.

La luz blanca que emplea Landolt es la que proporciona el mechero Aüer, y como medios absorbentes se usan exclusivamente disoluciones de materias colorantes, que se encuentran en el comercio con la suficiente pureza. Esas disoluciones se introducen en cavidades cilíndricas de unos 4 centímetros de diámetro, que están compuestas de anillos cilíndricos *A, B, C* (fig. 119), cerrados por placas planas de cristal *a, b, c,* pegadas á ellos, y que constituyen las bases de esos pequeños cilindros; *EE* es la dirección que siguen los rayos luminosos. Una clase de esos recipientes contiene dos divisiones, cada una de 20 mm. de longitud; otra posee tres celdillas, de 20, 15

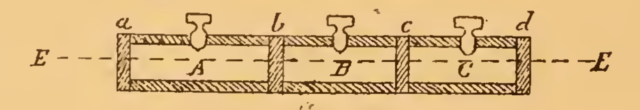


Figura 119.

y 15 mm. de longitud. Cada una de ellas tiene en la parte superior una abertura, provista de tapón esmerilado, para introducir el líquido. Los recipientes se colocan en una montura, que en sus extremidades tiene placas cuadrangulares metálicas que sirven para acuñar los pequeños cilindros y evitar que rueden. Estos filtros ópticos se colocan siempre entre el foco luminoso y la lente condensadora del aparato. Hay que colocar en cero el polarimetro después de la interposición del filtro, rectificando la posición cuando se cambie de medio absorbente, aun en el caso de que no se altere el ángulo de penumbra. Los cinco filtros ópticos de Landolt dejan pasar los colores rojo, amarillo, verde, azul celeste y azul oscuro.

Rojo.—Sirve para la producción de este color el clorhidrato de hexametilpararrosanilina, que se conoce en el comercio bajo el nombre de *violeta-cristal*, 5*BO,* y hay que escoger los cristales anhidros de color verde de cantárida. Si se disuelven 0,05 gramos, primero en poco alcohol, y se diluye con agua hasta formar un litro de disolución, el liquido, introducido en un recipiente de 20 mm. de longitud, produce un espectro compuesto de una banda roja y otra ancha de color violeta azulado. Esta última es absorbida completamente por una capa de 20 mm. de espesor de una disolución de 10 gramos de monocromato de potasio en 100 centímetros cúbicos de

agua. La banda roja que queda, empieza, próximamente, en la longitud de onda 718 μμ, y termina con toda precisión en la de 639 μμ. Se puede observar hasta con un ángulo de penumbra de 3°.

Amarillo.—Una disolución de 30 gramos de sulfato de níquel en 100 centímetros cúbicos de agua, absorbe bajo un espesor de 20 milímetros sólo los rayos rojos y deja pasar todos los demás. Si se agrega una celdilla de 15 mm. de longitud, llena de una disolución de 10 gramos de monocromato de potasio, en 100 centímetros cúbicos de agua, desaparecen los colores violeta y azul, y quedan todavía el anaranjado, amarillo y verde. El último de estos colores es absorbido por una capa de 15 mm. de espesor de una disolución de permanganato de potasio, de concentración igual á 0,025 gramos en 100 centimetros cúbicos. De este modo, el espectro se reduce á una estrecha banda amarilla-anaranjada, que todavía muestra alguna luz roja, y comprende desde la longitud de onda 614 μμ hasta la 574 μμ. Puesto que los tres liquidos absorbentes producen una disminución de la intensidad luminosa bastante considerable, es necesario emplear un ángulo de penumbra de 8° á 10°.

Verde.—Para producir este color, se emplea la combinación de las disoluciones de bicloruro de cobre y de monocromato de potasio. Una disolución de 60 gramos de $Cu\,Cl^2 + 2\,aq.$ en 100 centímetros cúbicos de agua, bajo un espesor de 20 mm., no deja pasar casi más que rayos verdes y azules. Los últimos pueden eliminarse por medio de una disolución de 10 gramos de monocromato de potasio en 100 centímetros cúbicos de agua, bajo un espesor de 20 mm., y queda entonces en el espectro una ancha banda verde, cuyo borde muestra pequeños restos de rayos azules; está comprendida entre las longitudes de onda 540 μμ y 505 μμ. El ángulo de penumbra puede ser de 3° ó más.

Azul celeste.—Se produce por medio de la materia colorante conocida en el comercio con el nombre de *verde doble, SF,* que es una combinación de clorhidrato de clorometilhexametilpararrosanilina y de cloruro de zinc. Se presenta bajo el aspecto de un polvo cristalino con brillo bronceado. Una disolución acuosa de 0,02 gramos de materia colorante en 100 centímetros cúbicos, produce, bajo el espesor de 20 mm , un espectro que se compone de una estrecha banda roja y una ancha verde y azul clara; el azul oscuro es absorbido. Por medio de una disolución de sulfato de cobre (concentración = 15 gramos en 100 centímetros cúbicos de agua), bajo un espesor de 20 milímetros, se extingue el color rojo, pero no se consigue eliminar el verde tan completamente que sólo quede el azul celeste. La luz

transmitida se compone, pues, de rayos verdes, de longitud de onda 526 μμ hasta 494 μμ, próximamente, y rayos azul celeste, de 494 hasta 458 μμ de longitud de onda. Por esto no se consigue en el polarímetro la igualdad absoluta de coloración de las dos mitades del campo, pero sí la misma intensidad luminosa, moviendo á un lado y otro el analizador. El ángulo de penumbra puede descender hasta cerca de 3°.

Azul oscuro.—Se obtiene este color por la combinación de las disoluciones de violeta cristal $5BO$ (0,005 gramos en 100 centímetros cúbicos) y de sulfato de cobre (15 gramos en 100 centímetros cúbicos), ambas en celdillas de 20 mm. de longitud. La última disolución absorbe los rayos rojos, que deja pasar el color de anilina, y no queda más que el azul oscuro, entre las longitudes de onda 478 μμ y 410 μμ. A causa de la pequeña intensidad luminosa de ese color, se debe adoptar un ángulo de penumbra de unos 8°.

Los anteriores líquidos absorbentes se conservan bien, excepto la de permanganato potásico, pero conviene tener en la oscuridad los frascos que contienen las disoluciones de los dos colores de anilina, y renovar de vez en cuando el contenido de las celdillas absorbentes. La disolución de permanganato de potasio debe prepararse con frecuencia, pues se descompone con facilidad.

Puesto que la dispersión rotatoria del cuarzo es bastante bien conocida, se pueden determinar fácilmente los centros ópticos (*) de los cinco filtros antes mencionados, valiéndose de placas de cuarzo. Landolt ha practicado estas investigaciones, hallando que los cinco centros ópticos están próximos á las rayas de Fraunhofer C, D, E, F y G, como demuestra el siguiente cuadro:

Filtros ópticos.	Centros ópticos.	Rayas de Fraunhofer.	
		Designación.	Longitudes de onda.
	μμ		μμ
Rojo (r.)	665,9	C	656,3
Amarillo (am.)	591,9	D	589,3
Verde (v.)	533,0	E	527,0
Azul celeste (az. c.)	488,5	F	486,1
Azul oscuro (az. o.)	448,2	G	430,8

(*) Se llama centro óptico de un color, comprendido entre las longitudes de onda λ_a, λ_b, la longitud de onda λ_m, intermedia entre las anteriores, que produce bajo un determinado espesor de una sustancia activa, el mismo ángulo de rotación que el referido color.

Para los ángulos de rotación α de placas de cuarzo, existen las siguientes relaciones:

$$1{,}032\ \alpha_{r.} = \alpha_C$$
$$1{,}010\ \alpha_{am.} = \alpha_D$$
$$1{,}026\ \alpha_{v.} = \alpha_E$$
$$1{,}011\ \alpha_{az.\,c.} = \alpha_F$$
$$1{,}091\ \alpha_{az.\,o.} = \alpha_G$$

Por medio de estas igualdades, se pueden convertir los ángulos de rotación, medidos con los anteriores filtros ópticos, en los correspondientes á las mencionadas rayas de Fraunhofer, siempre que la sustancia activa posea, próximamente, la misma dispersión rotatoria que el cuarzo.

En el siguiente cuadro se consignan: la composición de los cinco filtros ópticos de Landolt, sus centros ópticos y las rotaciones que producen en 1 mm. de cuarzo á la temperatura de 20°.

Filtros ópticos.	Espesor. — *mm*	Disoluciones acuosas de	Gramos en 100 cs. cbcs.	Centro óptico. — $\mu\mu$	Rotación para 1 mm. de cuarzo.
Rojo	20	Violeta-cristal 5 *BO*	0,005	665,9	16°,78
	20	Monocromato de potasio	10,000		
Amarillo	20	Sulfato de níquel ($Ni . SO^4 + 7\,aq.$)	30,000	591,9	21°,49
	15	Monocromato de potasio	10,000		
	15	Permanganato de potasio	0,025		
Verde	20	Bicloruro de cobre ($CuCl^2 + 2\,aq.$)	60,000	533,0	26°,85
	20	Monocromato de potasio	10,000		
Azul celeste.	20	Doble verde *SF*	0,020	488,5	32°,30
	20	Sulfato de cobre ($CuSO^4 + 5\,aq.$)	15,000		
Azul oscuro.	20	Violeta-cristal 5 *BO*	0,005	448,2	39°,05
	20	Sulfato de cobre	15,000		

CAPÍTULO SEXTO

APLICACIONES DE LOS INSTRUMENTOS POLARIMÉTRICOS

---

191. El curioso fenómeno de la polarización rotatoria tiene numerosas aplicaciones á la investigación científica. En física se utiliza, principalmente, para la determinación de las longitudes de onda de las radiaciones luminosas, valiéndose de una sustancia activa cuya dispersión rotatoria sea bien conocida, como es el cuarzo. En el párrafo (89) hemos deducido la fórmula que es aplicable á este caso.

La polarización rotatoria magnética se utiliza en el *galvanómetro óptico,* para medir la intensidad de una corriente eléctrica, del modo siguiente. Supongamos que la corriente eléctrica, de intensidad desconocida, I, circula por un alambre arrollado en espiral, constituyendo una bobina magnetizante, en cuyo eje se coloca una sustancia transparente de espesor e, para la cual es conocida la constante de Verdet ω. Si la bobina tiene n espiras por unidad de longitud, la diferencia de potencial por centímetro de longitud será:

$$F = 4 \pi n I.$$

La rotación αm que producirá el campo magnético para un espesor e de la sustancia, es:

$$\alpha m = \omega 4 \pi n I e; \qquad I = \frac{\alpha m}{\omega 4 \pi n e}.$$

Midiendo, pues, con un polarímetro el ángulo de rotación αm, y conociendo e, se tendrán todos los datos necesarios para calcular el valor de I, ó sea la intensidad de la corriente.

La rotación magnética sirve también para registrar fenómenos periódicos, y en ese concepto se utiliza en algunos cronógrafos balísticos, calculando por ese medio las velocidades de los proyectiles en diferentes puntos de sus trayectorias.

192. Los tejidos de los seres vivos constituyen el gran laboratorio donde se producen la mayor parte de los cuerpos activos. Los vegetales, sobre todo, que son productores por excelencia de materia orgánica, están ocupados en constante trabajo de síntesis; por medio de sustancias que alcanzan el último grado de sencillez química, como el anhidrido carbónico, el agua, el amoníaco, elaboran otras complejas, que depositan en los tejidos nuevos que se forman, las cuales están casi todas dotadas de poder rotatorio, como los azúcares, los ácidos tártrico y málico, los aceites esenciales, la celulosa, las gomas y las sustancias albuminoideas. Pero hay que señalar un hecho notable: todas las sustancias anteriores afectan sólo una de las formas activas, presentan uno de los antípodas ópticos, con exclusión del otro, en cada vegetal, mientras que en los cuerpos dotados de poder rotatorio, producidos por síntesis artificial, se ofrecen las dos modificaciones activas, cuya reunión constituye la forma racémica. Para explicar este fenómeno se ha pensado que también en los vegetales deben producirse las dos formas activas, pero que una de ellas se consume totalmente en la elaboración de otras materias. Tal opinión parece completamente inadmisible, porque ese proceso químico no puede realizarse repentinamente en todo el vegetal, y, por consiguiente, en sus diversas fases habrían de encontrarse las dos formas activas en proporción relativa, mayor ó menor, lo que no confirma la experiencia.

Una celdilla vegetal viva está en constante elaboración de sustancias activas; su protoplasma, también asimétrico, bajo la influencia de la luz, es origen de acciones y transformaciones muy variadas; produce aquélla nuevos compuestos asimétricos; fabrica azúcar en un momento dado para consumirlo después; constituye materiales de reserva, y, en una palabra, ofrece todas las manifestaciones de la maravillosa plasticidad de que está dotada.

Buscando los medios de separar en las formas racémicas los dos antípodas ópticos, descubrió casualmente Pasteur uno muy curioso y que cae dentro de los vastos dominios de la vida. Habiendo fermentado una disolución de dextrotartrato de amoníaco por la acción de un microorganismo, llevó una gota de ese cultivo á una disolución de racemato de amoníaco inactivo, y observó, al cabo de algún tiempo, que aquélla poseía poder rotatorio levogiro, que aumentaba gradualmente, llegando á un máximo, en cuyo momento el racemato se había transformado completamente en levotartrato de amoníaco. El microorganismo cultivado en la disolución había, pues, consumido todo el dextrotartrato. Más tarde, se clasificó el ser dotado de

tan curioso poder selectivo, que no es otro que el *Penicillium glaucum*. Observaciones posteriores han comprobado que otros hongos tienen también la propiedad de desdoblar las sustancias racémicas y de asimilarse sólo una de las formas activas, tales son: el *Aspergillus fumigatus*, el *Bacillus aethaceticus*, el *Bacterium termo* y el *Saccharomyces ellipsoideus*.

En el organismo animal, constituído también, principalmente, por sustancias activas, pueden originarse combinaciones activas con cuerpos que no están dotados de asimetría molecular. Comprueba esta deducción, por ejemplo, el hecho comprobado de que, introducido el bromobenzol inactivo en la economía animal, aparece entre los productos de secreción bajo la forma de ácido bromofenilmercaptúrico, el cual es activo.

No obstante las conexiones enumeradas entre el poder rotatorio y las propiedades de las sustancias que elaboran los seres vivos, los polarímetros tienen en biología aplicaciones de carácter puramente químico, pues se usan tan sólamente para analizar los compuestos orgánicos que producen aquéllos, en estado normal ó patológico.

193. Del estudio de la polarización rotatoria se ha deducido el siguiente principio fundamental: *una molécula dotada de poder rotatorio es asimétrica;* pero una molécula asimétrica no puede estar contenida en un plano, porque éste sería para ella un plano de simetría, y, por consiguiente, es preciso que la molécula forme en el espacio un sólido geométrico. Así como se conoce el número y la naturaleza de los átomos que constituyen una molécula, se puede ensayar el disponerlos en el espacio de modo que la asimetría del poliedro que formen corresponda al sentido del poder rotatoria de la molécula. Tal es el trabajo que emprendieron, casi simultáneamente, Van't Hoff en Holanda y Le Bel en Francia, consiguiendo crear una nueva y fecunda rama de la química, la *estereoquímica*, de la que, en justicia, no puede negarse que fué Pasteur el precursor. Y véase la parte tan principal que corresponde á la polarización rotatoria en el progreso de aquella ciencia, permitiendo vislumbrar las primeras ideas sobre la estructura molecular.

Los instrumentos que sirven para la medida de los ángulos de rotación se aplican en química al estudio de las propiedades de las sustancias activas, y especialmente á la determinación de su rotación específica, constante óptica que sirve para caracterizarlas. Con su auxilio se ensaya la creación de un método de análisis óptico de las sustancias activas, que facilitaría notablemente la investigación científica, porque ningún otro de los conocidos podría competir con

él en cuanto á brevedad y sencillez. No se han dado todavía para conseguirlo más que los primeros pasos; pero es de esperar en ese camino un rápido progreso. A continuación se enumeran las aplicaciones que hasta ahora se han hecho del método polarimétrico al análisis cuantitativo.

I.—Determinación cuantitativa de la sacarosa.—Sacarimetria.

194. 1.—*Determinación cuantitativa del azúcar por medio de polarímetros provistos de círculo graduado.*—Empleando los polarímetros descritos en el capítulo cuarto, se puede determinar la concentración c de una disolución, es decir, el número de gramos de azúcar contenido en 100 centímetros cúbicos de aquélla, cuando se mide la rotación α_D, en un tubo de l decímetros de longitud, y se conoce la rotación especifica, $[\alpha]$, de la sacarosa. En efecto, de la fórmula (70) se deriva la siguiente:

$$c = \frac{100 \cdot \alpha}{l\,[\alpha]}.$$

Para la rotación especifica del azúcar, correspondiente á la luz amarilla del sodio, debe aceptarse el valor constante

$$[\alpha]_D = +\,66°,5,$$

en disoluciones cuya concentración sea inferior á 30, como puede verse en el cuadro que se insertará más adelante. Dicho valor es suficientemente exacto en la práctica, puesto que permite obtener el de c con una aproximación de 0,01 á 0,02.

Llevándolo á la anterior fórmula, resulta:

$$c = 1{,}504\,\frac{\alpha_D}{l};$$

y empleando un tubo en que $l = 2$ decímetros,

$$c = 0{,}752\,\alpha_D.$$

El tanto por ciento de azúcar puro, P, que contiene una sustancia

de la cual se ha disuelto un peso π en 100 centímetros cúbicos de agua, siempre que se haya determinado en el polarímetro el valor de α_D, se halla por medio de la siguiente proporción:

$$\pi : c = 0{,}752\,\alpha_D :: 100 : P; \qquad P = \frac{100 \, . \, c}{\pi} = \frac{75{,}2 \, . \, \alpha_D}{\pi}.$$

Si se trata de disoluciones muy ricas en azúcar, ó se quiere obtener el mayor grado posible de exactitud, es preciso tener en cuenta la variabilidad del valor de $[\alpha]$ con la concentración de la disolución. Para determinar dicho valor se han calculado las siguientes fórmulas en función de p ó peso de azúcar contenido en 100 gramos de la disolución:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 66{,}386 + 0{,}015035 \, . \, p - 0{,}0003986 \, . \, p^2 \qquad \text{(Tollens)} \quad (89)$$

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 66{,}438 + 0{,}010312 \, . \, p - 0{,}0003545 \, . \, p^2 \qquad \text{(Nasini y Villavecchia)} \quad (90)$$

El siguiente cuadro contiene, en las columnas d y e, las rotaciones específicas, calculadas por medio de las anteriores fórmulas, que corresponden á tantos por ciento, p, de azúcar, que crecen de 5 en 5 gr. (columna a).

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Tanto por ciento de azúcar. — p	Peso específico de la disolución. — $d\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Concentración de la disolución. — $c = p \, . \, d$	ROTACIONES ESPECÍFICAS $[\alpha]_D^{20^\circ}$		
			Calculada por la fórmula (89). — p	Calculada por la fórmula (90,. — p	Calculada por la fórmula (91) (*) — c
5	1,01786	5,0893	66°,451	66°,480	66°,473
10	1,03819	10,3819	66,496	66,506	66,500
15	1,05926	15,8889	66,522	66,513	66,514
20	1,08109	21,6218	66,527	68,502	66,513
25	1,10375	27,5938	66,513	66,474	66,496
30	1,12721	33,8163	66,479	66,428	66,460
35	1,15153	40,3036	66,424	66,365	66,404
40	1,17676	47,0704	66,350	66,283	66,324
45	1,20288	54,1296	66,256	66,184	66,217
50	1,22995	61,4975	66,142	66,067	66,081

(*) La fórmula (91) se consigna más adelante.

Los valores contenidos en las columnas *d* y *e* se pueden utilizar para determinar el peso *p* de azúcar contenido en 100 gramos de la disolución, midiendo antes la densidad *d* de ésta á la temperatura de 20°, referida á la del agua destilada á 4°, que se adopta por unidad. Para ello se emplea la siguiente fórmula, deducida de la (71):

$$p = \frac{100 \, . \, \alpha}{l \, . \, d[\alpha]}.$$

En ella entra la cantidad, todavía desconocida, $[\alpha]$, pero se le da un valor aproximado, y se calcula un primer valor de *p;* con éste y por medio del anterior cuadro, é interpolando si es preciso, se halla un nuevo valor de $[\alpha]$ más aproximado, que se sustituye en la anterior fórmula, deduciendo, por fin, el valor exacto de *p*.

Pero es más frecueute el caso de determinar, no el tanto por 100 *p* de azúcar, sino la concentración *c*, es decir, el número de gramos de azúcar que contienen 100 centímetros cúbicos de la disolución. La fórmula consignada anteriormente

$$c = \frac{100 \, \alpha}{l \, [\alpha]}$$

ofrece la ventaja de que no es preciso conocer el peso específico de la disolución, cuyo valor depende, además de la cantidad de azúcar, de las de otras sustancias inactivas disueltas en el líquido. Faltaba, sin embargo, una fórmula que diera el valor de $[\alpha]$ en función de la concentración, y ese vacío lo ha llenado Landolt, calculando la siguiente con los resultados de las observaciones de Tollens y Nasini:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 66{,}435 + 0{,}00870 \, . \, c - 0{,}000235 \, . \, c^2 \qquad \text{(Landolt)} \quad (91)$$

Esta fórmula puede aplicarse de $c = o$ hasta $c = 65$ (*).

Las rotaciones especificas de las disoluciones de azúcar, con concentraciones que varían desde 1 á 65, se consignan en la siguiente tabla:

(*) Los valores de $[\alpha]$ calculados por medio de esta fórmula son los que se consignan en la columna *f* del anterior cuadro.

Concentración. c	Rotación específica. $[\alpha]_D^{20^\circ}$	Diferencia para $c = +1$
1	+ 66°,443	+ 0°,0075
5	66,473	+ 0,0052
10	66,499	+ 0,0028
15	66,513	+ 0,0004
20	66,515	— 0,0018
25	66,506	— 0,0042
30	66,485	— 0,0066
35	66,452	— 0,0090
40	66,407	— 0,0112
45	66,351	— 0,0136
50	66,283	— 0,0160
55	66,203	— 0,0184
60	66,111	— 0,0208
65	66,007	

El ejemplo siguiente demuestra que la variación de la rotación específica es suficientemente grande para influir de un modo sensible en el resultado del análisis óptico, tratándose de disoluciones muy concentradas.

Suponemos que se ha obtenido un ángulo de rotación de 83°,11, en un tubo de 2 decímetros. La concentración será:

$$c = 0{,}752 \times 83{,}11 = 62{,}50 \text{ gramos de azúcar,}$$

empleando la primera fórmula que se ha deducido, y aplicando el valor

$$[\alpha] = 66{,}5.$$

Pero, á esa concentración corresponde una rotación específica, según la tabla anterior, de 66,06; de modo que la concentración verdadera es:

$$c = \frac{100 \times 83{,}11}{2 \times 66{,}06} = 62{,}91 \text{ gramos.}$$

195. *A.—Inversión del azúcar.*— Cuando el azúcar está mezclado con otras sustancias activas, dextrogiras ó levogiras, no puede determinarse directamente por medio de una sola observación polari-

métrica, y hay que recurrir á practicar la operación de la inversión, por medio de la cual la sacarosa se convierte en una mezcla, á partes iguales, de glucosa y levulosa. La reacción es la siguiente:

$$C^{12} H^{22} O^{11} + H^2 O = C^6 H^{12} O^6 + C^6 H^{12} O^6$$

Sacarosa. Agua. Glucosa. Levulosa.

Siendo el peso molecular de la sacarosa anhidra igual á 342, y el de la glucosa y levulosa 180, la unidad de peso de sacarosa anhidra producirá por la inversión, 0,526 de glucosa é igual cantidad de levulosa.

Para practicar la inversión del azúcar, habrá que adoptar el peso normal de 16,35 gr., si se quieren utilizar las tablas de Clerget, que insertamos más adelante. Se toma de la sustancia que se va á ensayar cinco veces el anterior peso, ó sea, 81,75 gr., que se disuelven, primero, en unos 160 centímetros cúbicos de agua; después de dejar reposar, se filtra la disolución, recibiéndola en un recipiente que tenga señalados 250 centímetros cúbicos; se lava cuatro ó cinco veces el primer vaso, se completan los 250 centímetros cúbicos con las aguas de lavado, se agita el líquido para hacerlo completamente homogéneo, y después se practican las siguientes operaciones:

1.ª Se toman 50 centímetros cúbicos de la disolución, que contendrán 16,35 gr. de la sustancia que se va á ensayar, se vierten unos cuantos centímetros cúbicos de disolución de subacetato de plomo, se filtra y se añade la cantidad necesaria de agua para formar un volumen de 100 centímetros cúbicos. Introducido el líquido en un tubo de 2 decímetros de longitud, se hace la primera observación polarimétrica.

2.ª Se toman otros 50 centímetros cúbicos de la primitiva disolución, y se adicionan 5 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico puro, completando con agua un volumen de 100 centímetros cúbicos, que se introducen en un matraz, calentando al bañomaría, cuya agua debe tener la temperatura constante de 70°. Desde el momento en que el líquido del matraz marque la temperatura de 67°, se le conserva todavía en el bañomaría durante cinco minutos, cuidando mucho de que su temperatura no exceda de 70°, ni descienda de 67°. Transcurrido el tiempo indicado, se enfría rápidamente hasta 20°, se escurre y lava dentro del matraz el termómetro, y se aumenta el volumen de la disolución hasta los 100 centímetros cúbicos exactos. Se adicionan al líquido 1 ó 2 gramos de negro animal, lavado previamente con ácido clorhídrico, se agita fuertemente la mezcla y se

filtra. El negro animal, en disoluciones ácidas, no absorbe cantidad apreciable de azúcar invertido. Se introduce después la disolución en un tubo polarimétrico de doble envoltura y 2 decímetros de longitud, como el que se describió anteriormente (174), manteniendo la temperatura del líquido á 20°, y se hace la segunda observación polarimétrica.

De la fórmula (70) se deduce la siguiente:

$$\alpha = \frac{l}{100} c [\alpha].$$

En la primera observación polarimétrica, y suponiendo que $\pm R$ es la rotación total debida á las sustancias activas que impurifican el azúcar,

$$\alpha = \frac{2}{100} c [\alpha] \pm R. \tag{92}$$

Suponiendo que dichas impurezas no sufren alteración ninguna en sus propiedades rotatorias al efectuar la inversión del azúcar, y designando por $[\alpha]_1$ y $[\alpha]_2$ las rotaciones específicas de la levulosa y de la glucosa, respectivamente, el ángulo de rotación que se medirá en la segunda observación polarimétrica será:

$$\alpha' = \frac{2}{100} c \times 0,526 [\alpha]_2 - \frac{2}{100} c \times 0,526 [\alpha]_1 \pm R. \tag{93}$$

Restando de la igualdad (92) la (93), se elimina $\pm R$, resultando:

$$\alpha - \alpha' = 0,02\, c [\alpha] + 0,02\, c \times 0,526 [\alpha]_1 - 0,02\, c \times 0,526 [\alpha]_2.$$

Practicando las observaciones polarimétricas á la temperatura de 20° y con la luz del sodio, pueden adoptarse los siguientes valores de las rotaciones específicas de la sacarosa, levulosa y glucosa, para concentraciones que no pasen de 20.

$$[\alpha]_D^{20^\circ} \text{ (Sacarosa)} = \quad 66^\circ,5.$$

$$[\alpha]_{1D}^{20^\circ} \text{ (Levulosa)} = -92,0.$$

$$[\alpha]_{2D}^{20^\circ} \text{ (Glucosa)} = \quad 53,0.$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación anterior, efectuando las operaciones, y despejando c,

$$c = \frac{\alpha - \alpha'}{1,330 + 0,967 - 0,557} = \frac{\alpha - \alpha'}{1,74}. \qquad (94)$$

El valor de c, deducido de la fórmula anterior, es el peso, en gramos, de sacarosa contenido en 100 centímetros cúbicos de la disolución, á la temperatura de 20°; la cantidad contenida en un litro será $10 \times c$.

Como en los 100 centímetros cúbicos de la disolución se han disuelto 16,35 gr. de la sustancia que se ensaya, en cuyo peso hay c de azúcar, el tanto por 100 de sacarosa en aquella sustancia, designándolo por T, se calcula por medio de la siguiente proporción:

$$16,35 \text{ gr.} : c :: 100 : T; \qquad T = \frac{c \,.\, 100}{16,35}.$$

Conociendo T, se puede deducir de la fórmula anterior el valor de c, que es:

$$c = \frac{16,35}{100}\, T = 0,1635 \,.\, T.$$

La cantidad de azúcar P, que contiene un litro de la disolución, será, por consiguiente:

$$P = 10 \times 0,1635 \,.\, T = 1,635 \,.\, T.$$

Para hallar el valor de T, Clerget ha deducido la siguiente fórmula aproximada, empleando también como peso normal 16,35 gr., y designando por S la suma ó la diferencia de las lecturas en el sacarímetro antes y después de la inversión del azúcar, y por t la temperatura:

$$T = \frac{200 \times S}{288 - t}.$$

La cantidad de azúcar, contenida en un litro de la disolución, será:

$$P = c \times 10 = 1,635 \,.\, T = 1,635 \,.\, \frac{200 \times S}{288 - t} \text{ gramos.}$$

Para la aplicación de la fórmula (94) hay que tener presente que α, α' son los ángulos de rotación antes y después de la inversión del azúcar, expresados en grados sexagesimales, y efectuando las observaciones polarimétricas á la temperatura de 20° y con la luz del sodio. Si α' es negativo, el numerador del valor de c es la suma de ambas lecturas. Otro tanto sucede con el valor de S en la fórmula de Clerget, expresado en divisiones del sacarimetro.

A continuación se insertan las tablas de Clerget para temperaturas de 10°, 15° y 20°.

La columna P expresa los pesos de azúcar contenidos en un litro de la disolución, y la T los tantos por 100 de azúcar puro de la sustancia ensayada.

$t = 10°$	$t = 15°$	$t = 20°$	T	P
S	S	S	Tanto por 100.	Gramos por litro.
1,39	1,37	1,34	1	1,64
2,78	2,73	2,68	2	3,27
4,16	4,10	4,02	3	4,91
5,56	5,46	5,36	4	6,54
6,95	6,83	6,70	5	8,17
8,35	8,19	8,04	6	9,81
9,74	9,56	9,38	7	11,44
11,13	10,93	10,72	8	13,08
12,52	12,29	12,06	9	14,71
13,91	13,66	13,41	10	16,35
15,30	15,03	14,75	11	17,99
16,69	16,40	16,09	12	19,62
18,08	17,77	17,43	13	21,26
19,47	19,14	18,77	14	22,89
20,86	20,51	20,11	15	24,52
22,26	21,88	21,45	16	26,16
23,65	23,25	22,79	17	27,79
25,04	24,62	24,13	18	29,43
26,43	25,90	25,47	19	31,06
27,82	27,31	26,81	20	32,70
29,21	28,68	28,15	21	34,34
30,60	30,05	29,49	22	35,98
31,99	31,42	30,33	23	37,61
33,38	32,79	32,16	24	39,25
34,77	34,16	33,51	25	40,88
36,17	35,53	34,85	26	42,51
37,57	36,90	36,19	27	44,15
38,94	38,25	37,53	28	45,78
40,34	39,60	38,87	29	47,42

$t = 10°$ S	$t = 15°$ S	$t = 20°$ S	T Tanto por 100.	P Gramos por litro.
41,74	40,97	40,21	30	49,05
43,12	42,33	41,55	31	50,69
44,51	43,70	42,89	32	52,33
45,90	45,07	44,23	33	53,97
47,20	46,43	45,57	34	55,60
48,68	47,80	46,91	35	57,24
50,08	49,16	48,25	36	58,87
51,47	50,53	49,59	37	60,50
52,86	51,90	50,93	38	62,14
54,25	53,26	52,27	39	63,77
55,64	54,63	53,63	40	65,40
57,03	55,99	54,96	41	67,03
58,42	57,36	56,30	42	68,67
59,81	58,73	57,64	43	70,31
61,20	60,09	58,98	44	71,95
62,59	61,46	60,32	45	73,58
63,99	62,82	61,66	46	75,22
65,38	64,19	63,00	47	76,85
66,77	65,56	64,34	48	78,48
68,17	66,92	65,68	49	80,12
69,57	68,29	67,03	50	81,75
70,95	69,66	68,37	51	83,38
72,34	71,02	69,71	52	85,01
73,73	72,39	71,05	53	86,65
75,12	73,76	72,40	54	88,29
76,51	75,12	73,74	55	89,93
77,90	76,49	75,08	56	91,56
79,29	77,85	76,42	57	93,20
80,68	79,22	77,76	58	94,83
82,07	80,59	79,10	59	96,46
83,46	81,94	80,43	60	98,10
84,86	83,31	81,78	61	99,73
86,25	83,68	84,12	62	101,4
87,64	86,05	84,46	63	103,0
89,02	87,43	85,80	64	104,6
90,41	88,80	87,14	65	106,3
91,81	90,16	88,48	66	107,9
93,20	91,54	89,82	67	109,5
94,59	92,90	91,16	68	111,2
96,00	94,25	92,50	69	112,8
97,38	95,60	93,83	70	114,4
98,77	96,96	95,17	71	116,1
100,2	98,33	96,51	72	117,7
101,6	99,70	97,85	73	119,3
102,9	101,1	99,19	74	121,0

$t = 10^o$ S	$t = 15^o$ S	$t = 20^o$ S	T Tanto por 100.	P Gramos por litro.
104,3	102,4	100,5	75	122,6
105,7	103,8	101,9	76	124,2
107,1	105,2	103,2	77	125,9
108,5	106,5	104,5	78	127,5
109,9	107,9	105,9	79	129,1
111,3	109,3	107,2	80	130,8
112,7	110,9	108,6	81	132,4
114,1	112,0	109,9	82	134,1
115,5	113,3	111,3	83	135,7
116,9	114,7	112,6	84	137,3
118,2	116,1	113,9	85	139,0
119,6	117,4	115,3	86	140,6
121,0	118,8	116,6	87	142,2
122,4	120,2	118,0	88	143,9
123,8	121,5	119,3	89	145,5
125,2	122,9	120,6	90	147,1
126,6	124,3	122,0	91	148,7
128,0	125,6	123,3	92	150,4
129,4	127,0	124,7	93	152,1
130,8	128,4	126,0	94	153,7
132,2	129,7	127,4	95	155,3
133,6	131,1	128,7	96	156,9
134,9	132,5	130,0	97	158,6
136,3	133,8	131,4	98	160,2
137,7	135,2	132,7	99	161,9
139,1	136,6	134,0	100	163,5

196. *B. — Mezclas de sacarosa y glucosa.* — Cuando la materia azucarada que se ensaya no contiene más que glucosa mezclada con la sacarosa, no hay que recurrir á la inversión para averiguar la cantidad de cada una de esas sustancias que contiene un peso dado del azúcar que se ensaya.

El análisis se hará del modo siguiente:

Se toma un peso n del azúcar, y supongamos que la unidad de éste contiene x de sacarosa é y de glucosa; en el peso n habrá $n . x$ de la primera sustancia y $n . y$ de la segunda, siendo

$$x + y = 1.$$

Disolviendo el peso n en agua hasta formar un volumen de 100 centímetros cúbicos, y haciendo la observación polarimétrica en un tubo

de dos decímetros de longitud y á la temperatura de 20°, se medirá un ángulo de rotación γ, que será igual á la suma de las rotaciones producidas por $n \,.\, x$ de sacarosa y $n \,.\, y$ de glucosa, ó sea:

$$\gamma = \frac{l}{100} n \,.\, x \,[\alpha] + \frac{l}{100} n \,.\, y \,[\alpha]_2;$$

designando, como antes, por $[\alpha]$ y $[\alpha]_2$ las rotaciones específicas de la sacarosa y glucosa, respectivamente, cuyos valores, para la temperatura de 20° y la luz del sodio, son:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = + 66^\circ{,}5 \qquad [\alpha]_{2D}^{20^\circ} = + 53^\circ{,}0.$$

Sustituyendo estos valores y el de $l = 2$, en la igualdad anterior

$$\gamma = 0{,}02\, n \,.\, x \,.\, 66{,}5 + 0{,}02 \,.\, n\, y \,.\, 53.$$

Siendo $y = 1 - x$,

$$\gamma = 1{,}33 \,.\, n \,.\, x + 1{,}06\, n - 1{,}06 \,.\, n \,.\, x; \quad \gamma = 0{,}27 \,.\, n \,.\, x + 1{,}06 \,.\, n;$$

$$x = \frac{\gamma - 1{,}06\, n}{0{,}27 \,.\, n} = \frac{\gamma}{0{,}27 \,.\, n} - 3{,}926.$$

El ángulo de rotación γ ha de expresarse en grados sexagesimales.

197. 2.—*Determinación cuantitativa del azúcar por medio de los sacarímetros.* — Al tratar anteriormente (159) de las escalas de los sacarímetros, se dijo que en éstos se podía deducir directamente el tanto por 100 de azúcar que contiene una sustancia azucarada, por el número de divisiones que marca la escala, al hacer la observación con el peso normal de dicha sustancia disuelto en 100 centímetros cúbicos, y empleando un tubo de dos decímetros de longitud. Si en lugar de emplear el peso normal, se reduce éste á la mitad, deberá multiplicarse por 2 el número de divisiones que marque la escala del sacarímetro, para obtener el tanto por 100 de azúcar puro; el mismo cálculo hay que efectuar, si se emplea un tubo de un decímetro de longitud, en lugar del de dos. Si, por el contrario, el peso empleado es n veces el normal, ó la longitud del tubo $n \times 2$ decímetros, el resultado debe dividirse por n.

Para aplicar la fórmula (94), en el caso de que se practique la inversión del azúcar, hay que hallar la equivalencia entre las divisiones sacarimétricas y los grados sexagesimales. En los sacarímetros franceses modernos, 100 divisiones de la escala equivalen á una rotación de 21°,533, que es la que producen 16,19 gr. de azúcar puro (peso normal definitivamente adoptado) disueltos en 100 centímetros cúbicos de agua, haciendo la observación en un tubo de dos decímetros, á la temperatura de 20°. De este modo.

1 división del sacarímetro = 0°,21533;

1 grado sexagesimal = 4,644 divisiones del sacarímetro.

En el antiguo sacarímetro de Soleil, el peso normal adoptado para la división de la escala es 16,35 gr., y en el de Laurent, 16,20 gr. Cada una de las divisiones del primero es igual á 1,0099 divisiones de la escala moderna, y

1 división Laurent = 1,00061 divisiones de la escala moderna.

En los sacarímetros alemanes se adopta la escala Ventzke, y 100 divisiones equivalen á 34°,69; de modo que

1 división Ventzke = 0°,3469

1 grado sexagesimal = 2,88 divisiones Ventzke.

La fórmula de Clerget y sus tablas, insertas anteriormente, se refieren á divisiones del sacarímetro de Soleil.

198. Hemos supuesto, al hablar antes (195) de la inversión del azúcar, que las sustancias activas que le impurifican no sufren cambio ninguno en su propiedades rotatorias por efecto de la inversión; pero á veces se encuentra entre ellas la melitosa ó rafinosa $(C^{18} H^{32} O^{16} + 5 H^2 O)$, la cual, tratada por el ácido clorhídrico, durante el tiempo que se emplea en la inversión del azúcar, disminuye su rotación específica hasta la mitad, próximamente, de su primitivo valor, aunque sin cambiar su signo positivo. De aquí se infiere que la rotación debida á la melitosa no se elimina totalmente por el artificio de cálculo de que nos hemos servido para deducir la fórmula (94).

Cuando por un medio cualquiera, se sabe que el azúcar que se en-

saya contiene melitosa, la fórmula de Clerget debe sustituirse por la siguiente:

$$T \text{ (tanto por ciento de sacarosa)} = \frac{0{,}5124\, N - N'}{0{,}839}.$$

$$T_1 \text{ (tanto por ciento de melitosa)} = \frac{N - T}{1{,}852}.$$

En dichas fórmulas es:

N = lectura del sacarímetro, empleando el peso normal de la sustancia que se ensaya, antes de la inversión.

N' = lectura del sacarímetro, empleando el peso normal de la sustancia que se ensaya, después de la inversión, y haciendo la observación á la temperatura de 20°. Si fuera diferente de 20°, y se designa por N'_t la lectura que se hace á la temperatura t, ha de efectuarse siempre su reducción á la correspondiente á 20°, por medio de la siguiente fórmula:

$$N' = N'_t + 0{,}0038 \times S\,(20° - t);$$

S, es la suma ó la diferiencia, según los casos, de las lecturas N y N'_t, como en la fórmula de Clerget.

198. *A.—Instrucciones sobre el modo de efectuar la determinación cuantitativa de la sacarosa por medio de los sacarímetros.*

a.—Pesada y disolución de la muestra de sustancia azucarada.—Se pone en un platillo de la balanza la tara correspondiente á una cápsula de chapa delgada de latón, donde se introduce la muestra, y se añade el peso normal, que para mayor comodidad suele estar constituído por una sola pesa, construída especialmente para este objeto. En el caso de que la sustancia que se va á ensayar contenga varias materias que no estén uniformemente mezcladas, se pulveriza en un mortero, y se remueve perfectamente el polvo. La pesada debe practicarse con bastante rapidez, porque de otro modo, y sobre todo en habitaciones calientes, puede perder por evaporación parte del agua que contenga y marcar más divisiones sacarimétricas que las que le corresponden. El polvo pesado, se vierte desde la cápsula de latón á un matraz que tenga marcados, por medio de un trazo en su cuello, 100 centímetros cúbicos, y las partículas que queden adheridas á la cápsula y al embudo, se desprenden lavando éstos con unos 80 centímetros cúbicos de agua destilada, á la temperatura de

la habitación, la cual se recoge en el matraz. Se agita el líquido, y remueve con una varilla de vidrio, deshaciendo los terrones que se formen, hasta que se disuelva completamente la sustancia. Las materias insolubles que pueda tener, como arena, etc., se conocen en que no se deshacen al apretarlas con el agitador. Este se lava con agua destilada, en el mismo matraz, y se añade la que sea necesaria para que la disolución ocupe 100 centímetros cúbicos exactos. Con este objeto se coloca el matraz verticalmente, con su cuello á la altura de la vista, de modo que el trazo circular que marca los 100 centímetros cúbicos, se vea como una línea recta, y se añade agua, gota á gota, por medio de una pipeta hasta que la parte inferior del menisco cóncavo sea tangente á la línea del trazo. Después se seca con papel de filtro el interior del cuello del matraz y se mezcla bien la disolución, agitándola fuertemente.

b.—Clarificación de la disolución.—Las disoluciones, que después de filtradas según se indicará más adelante, no están claras, ó se presentan tan fuertemente coloreadas que imposibilitan su examen en el sacarímetro, deben ser clarificadas ó descoloradas, antes de practicar la anterior operación de completar los 100 centímetros cúbicos.

Si se emplea un sacarímetro con bicuarzo de Soleil, se añade á la disolución del azúcar que se ensaya, según su color y la intensidad luminosa de la lámpara, 10 á 20 gotas, ó más, si es necesario, de una disolución de subacetato de plomo (*), por medio de una pequeña pipeta. Si no se consigue de este modo la clarificación, se vierte igual cantidad de una disolución de alumbre, ó se empieza por adicionar uno ó más centímetros cúbicos de esta última, y después se añade mayor cantidad de subacetato de plomo, hasta conseguir una coloración blanquecina ó blancoamarillenta. Si no se consigue por este medio la clarificación, se emplea el subacetato de plomo solo, añadiendo una cantidad muy pequeña (1 gr., hasta 3 gr. á lo sumo) de negro animal, desecado á 120°. En este caso debe sumarse al resultado que se obtenga en el sacarímetro el valor del coeficiente de absorción de azúcar que corresponde á la cantidad de carbón animal empleada. Si se usa un sacarímetro de penumbra, basta añadir al líquido 3 á 5 centímetros cúbicos de una pasta muy diluída compuesta de hidrato de alúmina y subacetato de plomo. Sólo cuando la

(*) Se prepara disolviendo 50 gr. de acetato de plomo neutro en 900 gramos de agua, y haciendo digerir esta disolución, durante diez horas, con 50 gramos de litargirio, en polvo muy fino, y recientemente calcinado.

disolución azucarada esté muy fuertemente coloreada, ha de seguirse el mismo procedimiento de clarificación explicado anteriormente para cuando se emplea un sacarímetro con bicuarzo de Soleil. Con los instrumentos de penumbra no será preciso llegar á la clarificación con carbón animal, pues con ellos es posible practicar observaciones con disoluciones bastante coloreadas.

Después de la clarificación se lava con agua destilada el interior del cuello del matraz por medio de un frasco lavador, y de la manera anteriormente indicada se llena el matraz hasta el trazo que marca los 100 centímetros cúbicos. Después de ésto se seca el interior del cuello del matraz con papel de filtro, se cierra con el dedo la abertura superior, é invirtiendo varias veces el matraz y agitando el líquido, se mezcla éste perfectamente.

Acerca de la clarificación hay que hacer, por último, las siguientes advertencias, cualquiera que sea el sacarímetro que se use:

α.—El líquido debe descolorarse tanto menos cuanto mayor es la intensidad del foco luminoso que se emplee. Para los aparatos de penumbra es necesario emplear una disolución ó una placa de bicromato de potasio, para no dejar pasar sino la luz amarilla. Empleando luz de gas con mechero incandescente es siempre indispensable el uso del bicromato.

β.—Cuando se ha empleado el subacetato de plomo para clarificar la disolución, no debe usarse aquél con gran exceso. Con alguna práctica se puede apreciar el momento en que debe cesar la adición de dicha sustancia. Si ésta se encuentra en exceso, debe precipitarse con el alumbre en la forma anteriormente indicada.

γ.— La acción del medio clarificador es tanto más eficaz cuanto más se ha agitado el líquido después de llenar el matraz.

c.— *Filtración.*— Se procede en seguida á filtrar la disolución, á través de un filtro de papel colocado sobre un embudo de cristal en la forma usual. El embudo se introduce en el cuello de un recipiente donde se recoge el líquido filtrado, y se tapa aquél con una placa de cristal para evitar la evaporación. El embudo y el recipiente deben estar completamente secos para no disminuir la concentración de la disolución. El filtro se escogerá suficientemente grande para que en él quepan de una sola vez los 100 centímetros cúbicos del líquido activo; también se aconseja que cuando el papel no sea muy grueso se empleen dos filtros. Las primeras gotas que pasen deben desecharse porque estará el líquido turbio, y además puede influir en su concentración la humedad del filtro; si lo que se filtra después está también turbio, debe volverse á echar en el filtro, hasta que el

líquido pase claro. Es indispensable no prescindir de estas precauciones, pues solamente con líquidos claros se pueden practicar observaciones sacarimétricas exactas.

d.— Operación de llenar el tubo de 20 centímetros. —Después que se ha obtenido un líquido transparente, por medio de las operaciones anteriores, debe llenarse completamente el tubo que ha de servir para la observación sacarimétrica, con el líquido ó parte de él, que se ha obtenido al filtrar la disolución. Por lo regular se emplea un tubo de 20 centímetros de longitud; pero con disoluciones rebeldes á la clarificación, es preferible valerse de un tubo de 10 centímetros.

Los empleados en las observaciones sacarimétricas son iguales á los descritos en otro lugar, y deben limpiarse y secarse previamente con toda escrupulosidad. La primera operación se hará por medio de lavados repetidos con agua, y la segunda, introduciendo un rollo de papel de filtro bien seco, al cual se le hace recorrer varias veces el interior por medio de una varilla de vidrio. Las placas de cierre deben tener sus caras perfectamente planas y pulimentadas, estar muy limpias y carecer de partes defectuosas. Al llenar el tubo es preciso evitar que se caliente por el contacto con las manos; con ese objeto, cerrado el tubo en su extremidad inferior, se sujeta por la superior sólo con dos dedos, y se vierte el líquido hasta que su menisco se eleve un poco sobre el borde superior del tubo; se espera un poco para dar lugar á que salgan la burbujas de aire, y se desliza lateralmente la placa para el cierre, en dirección horizontal, hasta que cubra la abertura superior del tubo. Esta operación debe practicarse con cuidado y rapidez para que no quede debajo de la placa ninguna burbuja de aire. Si no se consigue ese resultado la primera vez, debe repetirse la operación, después de limpiar y secar la placa, y de haber introducido en el tubo algunas gotas del líquido para que el menisco vuelva á sobresalir un poco del borde. Después de colocar la placa se la sujeta con la tapa hueca; si ésta entra á tornillo, ha de procurarse, con cuidado escrupuloso, no apretar mucho la placa contra el borde del tubo, sino lo absolutamente necesario para la obturación, porque de otro modo, la placa de cristal puede adquirir la doble refracción accidental por presión, y falsear el resultado de la observación óptica. Si se ha apretado excesivamente la tapa, no basta aflojarla y proceder en seguida á la observación, pues la birrefringencia no desaparece, á veces, sino muy lentamente. Para proceder con plena seguridad hay que repetir varias veces las observaciones, con intervalos de diez minutos, hasta que no se noten diferencias apreciables en los resultados.

e.—Preparación del sacarímetro para las observaciones.—Después que se ha llenado el tubo, se le dirige hacia la luz y se mira á través de él para comprobar si el campo se presenta perfectamente circular, y, especialmente, si algún trozo de las rodajas que se colocan entre las placas de cristal y las tapas metálicas sobresale del borde de la abertura de dichas tapas metálicas. En caso afirmativo, se llena con el líquido otro tubo seco, cuidando de que las rodajas tengan mayor abertura. Practicada esa operación, se dispone el sacarímetro para la observación, colocándole en una habitación que pueda ponerse completamente á oscuras, para que no perturbe la vista del observador ninguna luz extraña. La lámpara que se use ha de estar en buen estado, y á la distancia conveniente del sacarímetro, para que la marcha de los rayos por su interior sea la que se explicó en el párrafo (136). Sacando ó introduciendo el tubo del ocular del anteojo, se consigue enfocar y distinguir perfectamente la línea ó líneas de división del campo; para ello no ha de aproximarse el ojo hasta tocar casi la lente frontal del ocular, sino que ha de quedar ésta á una distancia de uno á tres centímetros; se procurará también que el observador esté en posición cómoda y natural, pues de no ser así, se fatiga mucho la vista. Cuando el sacarímetro está bien ajustado, debe aparecer el campo de visión limitado con toda precisión y perfectamente circular. Estas condiciones previas no han de cumplirse de un modo deficiente, sino que se han de cambiar las posiciones de la lámpara, del sacarímetro ó de su anteojo, por tanteos sucesivos hasta conseguir el resultado antes indicado.

f.—Observación en el cero.—Es conveniente hacer esta observación colocando en el sacarímetro un tubo lleno de agua destilada, porque de ese modo el campo es mayor y la observación más fácil. En un aparato dotado de bicuarzo de Soleil debe preceder á la observación en el cero la de la tinta sensible; con este objeto se hace girar al tornillo colocado lateralmente á la derecha hasta que se obtiene un tono azul claro ó violeta azulado; pero si el sacarímetro está dotado de aparato productor de tinta sensible, se maneja éste hasta obtener la que más lo sea para la vista del observador.

La exacta observación en el cero se practica moviendo el tornillo colocado debajo del anteojo de un modo conveniente, hasta que las dos mitades del campo aparezcan de igual color en los sacarímetros de Soleil, y con igual intensidad luminosa en los de penumbra; se lee entonces en la escala la división ó fracción de ella, que está en coincidencia con el cero del nonius, que es fijo, valiéndose de una lente y alumbrando bien la graduación. El nonius suele apreciar dé-

cimos de división. Cuando la escala está bien colocada, deben coincidir, en el momento de la observación en el cero, los de la escala y del nonius; en algunos sacarímetros puede hacerse esa corrección por medio de un tornillo especial que mueve la escala, pero no es necesario, si se practican varias lecturas, y tomando su promedio, se tiene en cuenta para sumarlo ó restarlo de las que se practiquen con la disolución activa. Si alguna difiere de ese promedio más de tres décimos de división, debe considerarse como inexacta y prescindirse de ella. Entre dos observaciones consecutivas conviene que descanse la vista de 20 á 40 segundos.

Si hay que hacer muchos análisis consecutivos, no es necesario practicar antes de cada uno la observación en el cero, sino solamente de hora en hora.

g.—Observación sacarimétrica de la disolución activa.—Se coloca en el aparato el tubo lleno con la disolución azucarada; se enfoca nuevamente el anteojo hasta ver con claridad la línea de separación del campo, y que éste aparezca circular y con bordes precisos. Si el campo aparece turbio, aun cambiando convenientemente la enfocación, se debe empezar nuevamente la observación. Si, por el contrario, está claro, se da vueltas al tornillo situado debajo del anteojo, hasta que las dos mitades del campo ofrezcan igual color ó la misma intensidad luminosa, según la clase del sacarímetro que se use. Entonces se lee en la escala la división que corresponde al cero del nonius. Se repite la observación cinco ó seis veces, con intervalos de diez á cuarenta segundos, y se adopta como resultado final el promedio de todas las lecturas. A ese resultado se sumará el error que se halló en la colocación del cero de la escala, en el caso de que éste se hallara á la izquierda del del nonius al hacer la primera observación sin la disolución activa, y se restará, si se encontraba á su derecha, todo en el supuesto de que la graduación de la escala va de derecha á izquierda. También se debe corregir el resultado final del error que resulta por la absorción de azúcar que efectúa el carbón animal, en el caso de que hubiera sido preciso recurrir á él para descolorar la disolución.

h.—Comprobación de la exactitud del instrumento.—Cada sacarímetro, antes de empezar á usarlo, y después, de tiempo en tiempo, sobre todo, cuando ha sufrido fuertes sacudidas, debe ser sometido á un escrupuloso examen, haciendo la observación en el cero y comprobando la exactitud de la graduación de la escala, por medio de las llamadas placas normales de cuarzo, cuyo ángulo de rotación es conocido, ó bien con la disolución normal de azúcar, la cual debe

marcar 100 divisiones justas, si es exacta la posición del cero de la escala.

II. — Análisis cuantitativo de la lactosa ó azúcar de leche.

199. La rotación específica del azúcar de leche cristalizado ($C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$) fué determinada por Schmöger para disoluciones que contenían de 0 á 36 por 100, á la temperatura de 20°, y su valor es:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 52^\circ,53.$$

Encontraron el mismo valor Parcus y Tollens para disoluciones de concentración $c = 4,8$ á $7,1$, á la temperatura de 20°. Schmöger halló además que, para temperaturas próximas á 20°, la rotación específica dismuye 0°,075 por cada grado de aumento de temperatura.

El azúcar de leche cristalizado presenta birrotación en disolución recientemente preparada, la cual puede, sin embargo, convertirse rápidamente en la rotación normal, calentando hasta 100°. Por el contrario, desecado á 100° y disuelto en agua fría, muestra la disolución al principio una rotación inferior á la normal; pero también en este caso puede conseguirse la normal, calentando la disolución.

Para la determinación cuantitativa del azúcar de leche por medio de polarímetros provistos de círculo graduado, sirve la siguiente fórmula:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{100 \, . \, \alpha}{l \, . \, c} = 52^\circ,53;$$

de la cual se deduce:

$$c = 1,9037 \frac{\alpha}{l}.$$

Empleando un tubo de 20 centímetros, luz de sodio y la temperatura de 20°,

$$c = 0,9518 \, . \, \alpha.$$

Pero si se emplea un tubo de longitud $l = 19,037$ centímetros,

$$c = \frac{1,9037}{1,9037} \alpha = \alpha.$$

Si se trata de determinar el tanto por ciento de azúcar de leche que contiene una sustancia, empleando un sacarímetro con escala francesa moderna, se toma un peso de dicha sustancia igual al que se necesitará de azúcar de leche puro, para que marque 100 divisiones en el sacarímetro, y se disuelve dicho peso en 100 centímetros cúbicos de agua. Ese peso puede calcularse del modo siguiente:

En el azúcar de caña ó sacarosa, á la temperatura de 20°, y con luz de sodio,

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{100 \,.\, \alpha}{l \,.\, c}; \qquad \alpha = \frac{l \,.\, c\, [\alpha]}{100}.$$

Siendo $[\alpha] = 66°,50$ para la temperatura indicada,

$$\alpha = \frac{1}{50} \,.\, c \,.\, 66{,}50; \text{ para } l = 2.$$

Para el azúcar de leche,

$$[\alpha']_D^{20^\circ} = \frac{100 \,.\, \alpha'}{l \,.\, c'} = 52°{,}53,$$

$$\alpha' = \frac{1}{50} \,.\, c' \,.\, 52{,}53.$$

Como ha de ser $\alpha = \alpha'$,

$$\frac{1}{50} \,.\, c \,.\, 66{,}50 = \frac{1}{50} \,.\, c' \,.\, 52{,}53; \qquad c \,.\, 66{,}50 = c' \,.\, 52{,}53.$$

Para la rotación de 100 divisiones de la escala francesa moderna, $c = 16{,}19$ gramos; luego,

$$c' = \frac{16{,}19 \times 66{,}50}{52{,}53} = 20{,}495 \text{ gramos.}$$

Por consiguiente, empleando 20,495 gramos de la sustancia que se quiere ensayar, cada división de la escala del sacarímetro corresponde á 0,20495 gramos de azúcar de leche. De modo que la cantidad

de éste que contienen 20,495 gramos de la sustancia que se ensaya, suponiendo que marque n divisiones de la escala, será

$$n \times 0{,}20495 \text{ gramos},$$

y como esa cantidad es la que contienen 100 centímetros cúbicos de la disolución,

$$c = n \times 0{,}20495 \text{ gramos}.$$

Según se ha deducido anteriormente (197), 1 división del sacarímetro $= 0°{,}21533$ de rotación, y por consiguiente, á n divisiones corresponde un ángulo de rotación $\alpha = n \times 0°{,}21533$.

Al principio hemos deducido para el azúcar de leche la siguiente fórmula:

$$c = 0{,}9518\,\alpha;$$

sustituyendo en ella el anterior valor de α,

$$c = 0{,}9518 \times n \times 0{,}21533 = n \times 0{,}20495,$$

valor que es exactamente igual al hallado anteriormente.

La determinación cuantitativa del azúcar en la leche se verifica, según Schmöger, por cualquiera de los tres métodos siguientes:

1.° Según Hoppe Seyler, se cuecen 50 centímetros cúbicos de leche con 25 de una disolución de 20 á 25 por 100 de acetato neutro de plomo; se agregan á la mezcla, todavía caliente, 5 centímetros cúbicos de una disolución de alumbre, á 10 por 100, se deja enfriar, se añade agua hasta constituir un volumen de 100 centímetros cúbicos, y se filtra. El volumen del precipitado que se forma es, próximamente, de 3 centímetros cúbicos, y hay que tenerlo en cuenta en los cálculos.

2.° Se coagulan 100 centímetros cúbicos de leche con 6 centímetros cúbicos de una disolución que contenga 10 á 15 por 100 de ácido acético, y se filtra, después de dejar en reposo el líquido una media hora. El ligero enturbiamento, producido en el líquido filtrado por los glóbulos de manteca, no perjudica nada. Se hierven 50 centímetros cúbicos del líquido filtrado, después de añadir 3 á 4 centímetros cúbicos de subacetato de plomo, de peso específico 1,2; se repone el agua evaporada y se filtra.

3.° Se coagulan 100 centímetros cúbicos de leche, como anterior-

mente, ó por medio de 6 centímetros cúbicos de agua acidulada con 10 á 15 por 100 de ácido sulfúrico; pero en lugar de separar las materias protéicas por medio de la ebullición con la disolución de subacetato de plomo, se añaden, en frio, á 50 centímetros cúbicos del líquido filtrado, 5 de ácido fosfo-túngstico del comercio, filtrando nuevamente, y practicando después la observación polarimétrica.

El resultado obtenido se multiplica por 1,1.

Puesto que en los métodos 2.º y 3.º el volumen del precipitado que se forma se puede calcular en 6 centimetros cúbicos, se recomienda que al practicar la coagulación se empleen 6 centímetros cúbicos de ácido, pues de este modo, la concentración del azúcar de leche en el líquido filtrado es exactamente igual á la primitiva en la leche.

La comparación que se ha hecho entre los tres métodos conduce á las siguientes conclusiones: el tercer método proporciona resultados 0,15 por 100 mayores que el segundo, y éste, á su vez, mayores en igual cantidad que el primero. Schmöger atribuye esas diferencias á que el subacetato de plomo produce la precipitación de una parte del azúcar de leche, ó quizás la de otra sustancia desconocida dextrogira. Esto es evidentemente lo que sucede, cuando empleando un exceso de subacetato de plomo, el líquido filtrado tiene reacción alcalina. Schmöger opina por eso, que el método más exacto es el tercero, pero que produce resultados superiores en algunas centésimas á los verdaderos.

Por otra parte, los resultados que proporciona el método primero concuerdan bastante satisfactoriamente con los obtenidos por medio de los análisis ponderales practicados por Tollens; y los del segundo con los de igual clase de Soxhlet. Por consiguiente, no hay todavía opinión definitiva sobre cuál de los anteriores métodos es preferible. La ventaja del análisis polarimétrico sobre el ponderal estriba en la mayor rapidez y facilidad de ejecución.

III.—Análisis cuantitativo de la glucosa (dextrosa, azúcar de uva, azúcar reductor).

Cristalizada $= C^6H^{12}O^6 + H^2O$

200. Tollens ha obtenido la siguiente fórmula de la rotación específica de la glucosa anhidra, en función del peso p de sustancia activa contenida en 100 partes, en peso, de la disolución:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 52{,}50 + 0{,}0188 \, . \, p + 0{,}000517 \, . \, p^2.$$

Por su aplicación se deducen los valores siguientes:

Valores de p.	Valores de $[\alpha]$.	Valores de p.	Valores de $[\alpha]$.
5	52,61	35	53,79
10	52,74	40	54,08
15	52,90	45	54,39
20	53,08	50	54,73
25	53,29	55	55,10
30	53,53	60	55,49

La rotación específica de la glucosa crece, pues, considerablemente, conforme es mayor la concentración. Para disoluciones hasta de 15 por 100 se puede admitir, no obstante, sin gran error, que $[\alpha] = 52,80$. Si se lleva ese valor á la fórmula (71)

$$[\alpha] = \frac{100 \,.\, \alpha}{l \,.\, p \,.\, d},$$

resulta la siguiente para calcular p, conociendo el ángulo de rotación α:

$$p = \frac{100}{52,80} \cdot \frac{\alpha}{l \,.\, d} = 1,894 \frac{\alpha}{l \,.\, d}. \qquad (95)$$

Si se emplea un tubo de 2 decímetros, y se quiere hallar $c = p \,.\, d$, ó sea, la cantidad de sustancia activa contenida en 100 centímetros cúbicos de la disolución:

$$[\alpha] = \frac{100 \,.\, \alpha}{l \,.\, c}; \quad c = \frac{100}{52,80} \frac{\alpha}{l} = \frac{1,894}{2} \alpha = 0,947 \alpha. \qquad (96)$$

El error que se comete por suponer constante el valor de $[\alpha]$, en el caso más desfavorable, no llega á 0,03 por 100, suponiendo que el ángulo α se mide á la temperatura de 20° y con luz de sodio.

Para las grandes concentraciones (15 á 50 por 100) ha deducido Landolt de las observaciones de Tollens, la siguiente fórmula:

$$p = 0,948 \,.\, \alpha - 0,0032 \,.\, \alpha^2; \qquad (97)$$

en la cual, α es el ángulo de rotación con un tubo de dos decímetros.

También puede determinarse cuantitativamente la glucosa por medio de un sacarímetro de compensador, pues según las medidas practicadas por Hoppe-Seyler, la dispersión rotatoria de aquella sustancia es próximamente igual á la del cuarzo.

Del mismo modo que en la lactosa (199), puede determinarse en la glucosa el peso que será necesario disolver en 100 centímetros cúbicos de agua, para que la disolución marque 100 divisiones de la escala francesa moderna.

Si c es la concentración de la disolución de sacarosa que marca en la escala 100 divisiones, $[\alpha]$ la rotación específica de esa sustancia y α su ángulo de rotación; y las mismas cantidades se designan, respectivamente, en la glucosa, por c', $[\alpha']$, α'; se verificará en este caso particular que

$$\frac{l \cdot c}{100}[\alpha] = \frac{l \cdot c'}{100}[\alpha']; \qquad c\,[\alpha] = c'\,[\alpha']; \qquad c' = c \cdot \frac{[\alpha]}{[\alpha']}.$$

Siendo variables $[\alpha]$ y $[\alpha']$ con el peso p de sustancia activa correspondiente á 100 gramos de la disolución, los valores de c' variarán del modo siguiente:

$$p = 5; \qquad c' = 16{,}19 \text{ gr.} \frac{66{,}47}{52{,}61} = 20{,}447 \text{ gr.}$$

$$p = 15; \qquad c' = 16{,}19 \text{ gr.} \frac{66{,}52}{52{,}90} = 20{,}350 \text{ gr.}$$

$$p = 25; \qquad c' = 16{,}19 \text{ gr.} \frac{66{,}49}{53{,}29} = 20{,}189 \text{ gr.}$$

El peso normal de glucosa varía, por consiguiente, para disoluciones que contienen de 5 á 25 por 100 de dicha sustancia entre 20,447 gramos y 20,189 gramos. De modo que al hacer un ensayo con el sacarímetro, hay que saber de antemano si la sustancia contiene mucha ó poca glucosa, para determinar el peso de esa sustancia que hay que disolver en 100 centímetrros cúbicos de agua para practicar el análisis óptico.

Los valores anteriores se han calculado para la glucosa anhidra; si se quiere obtener el peso correspondiente de glucosa hidratada, hay que multiplicar los resultados por la relación de sus pesos moleculares, que es, $\frac{198}{180} = 1{,}1$.

Conviene tener en cuenta, por último, que la glucosa sólida disuelta en agua presenta el fenómeno de la birrotación, que desaparece al cabo de veinticuatro horas, ó rápidamente si se calienta la disolución.

201. *Determinación cuantitativa de la glucosa en la orina de los diabéticos.* — Puede practicarse ventajosamente por medio de observaciones polarimétricas, cuando la cantidad de glucosa excede de 0,2 gramos por 100 centímetros cúbicos de orina. Cuando es menor que esa cantidad, ó se trata de obtener mayor exactitud, como en la orina normal, ó en las investigaciones fisiológicas, hay que aplicar los procedimientos usuales del análisis químico.

En primer término, se verá si el color de la orina permite la observación polarimétrica directa, empleando, en caso necesario, el tubo de un decímetro de longitud, ó bien adicionando agua hasta duplicar el volumen. Cuando la orina está turbia, se filtra rápidamente á través de un filtro de papel blando. Si presenta una coloración demasiado intensa, se adicionan á 100 centímetros cúbicos diez de la disolución de subacetato de plomo, y después de filtrar se practica la observación polarimétrica, ó bien se agita la orina en un matraz con una pequeña cantidad de negro animal, filtrándola después. En el primer caso, el volumen se ha elevado á 110 centímetros cúbicos, de modo que la concentración ha disminuído. En efecto: si c es la cantidad de glucosa contenida en 100 centímetros cúbicos de orina pura, c será su concentración; en los 110 centímetros cúbicos de orina adicionada de subacetato de plomo, habrá esa misma cantidad c de glucosa, y la concentración c' del líquido se deducirá de la siguiente proporción:

$$c : 110 :: c' : 100; \qquad c' = \frac{100}{110} \,.\, c = 0{,}909 \times c.$$

Según la fórmula general

$$\alpha = \frac{l \,.\, c \,.\, [\alpha]}{100},$$

deducida de la fórmula (70), las rotaciones son proporcionales á las concentraciones, tratándose de una misma sustancia activa disuelta, siempre que dichas concentraciones difieran poco, para que pueda considerarse como constante el valor de $[\alpha]$; de modo que designan-

do por α' la rotación correspondiente á la concentración c', y por α, la que produce la concentración c,

$$\alpha : \alpha' :: c : c' = 0{,}909 \times c; \qquad \alpha = \alpha' \times \frac{1}{0{,}909} = 1{,}1001 \times \alpha'.$$

Es decir, que para obtener la rotación α, equivalente á la concentración c de la orina pura, habrá que multiplicar por 1,1001 la rotación α' que se mida en el polarímetro empleando la orina clarificada por el subacetato de plomo.

Cualquiera que sea el procedimiento de clarificación que se emplee, siempre queda privada la orina de una parte de la glucosa que contenga. Se calcula este error practicando un doble análisis óptico con una orina normal, cuya cantidad de glucosa se eleva artificialmente hasta hacerla igual á la de la orina diabética que se examina: primero, empleando aquella orina sin clarificar, y después, clarificándola con la misma cantidad de subacetato de plomo ó de carbón animal que la empleada con igual objeto en la orina diabética. La diferencia entre ambas determinaciones será la cantidad de glucosa absorbida ó precipitada por la sustancia clarificadora.

Si la orina contiene también sustancias albuminóideas, pueden éstas, que son levogiras, influir en el resultado de la observación polarimétrica, acusando ésta menor cantidad de glucosa que la real; por cuya razón conviene eliminar previamente aquellas materias. Para conseguirlo, se ponen á hervir en una cápsula 100 centímetros cúbicos de orina, y se adiciona suficiente cantidad de ácido acético diluído para producir reacción ácida y para que se precipite en grumos toda la albúmina. En seguida se filtra, se lava bien el precipitado, y se completa el primitivo volumen de 100 centímetros cúbicos. También se puede acidular una cierta cantidad de orina con ácido acético y una disolución concentrada de sal de Glauber hasta duplicar el volumen primitivo; se pone el líquido en ebullición, y entonces se precipitan completamente las sustancias albuminóideas, y se procede á filtrar.

El ácido colálico y otros análogos, que son dextrogiros, no existen en la orina en cantidad suficiente para que puedan influir en el resultado del análisis polarimétrico.

Las circunstancias de que la albúmina de la orina posee una rotación específica levogira de igual valor que la dextrogira de la glucosa, proporciona un medio cómodo para determinar polarimétricamente la cantidad de albúmina que contiene la orina. Si se hacen

dos observaciones, una antes de la separación de las sustancias albuminóideas, y otra después, á la misma temperatura de 17°,5 y con la misma concentración, puede calcularse, por medio de la diferencia D entre los dos resultados obtenidos, en un tubo de 2 decímetros, la cantidad E de albúmina contenida en la orina, por medio de la fórmula

$$E = 0{,}947 \cdot D,$$

que es igual á la (96), que hemos deducido anteriormente para disoluciones poco concentradas de glucosa, y que puede aplicarse á la albúmina de la orina porque las dos sustancias poseen próximamente la misma rotación específica, aunque de signo contrario. La rotación que produce la albúmina es D.

La casa Schmidt-Haensch, de Berlín, construye polarímetros de penumbra del sistema Laurent, provistos de círculo graduado, para el análisis de la orina, valiéndose de la luz amarilla del sodio producida por una lámpara especial. A fin de no tener que hacer ningún cálculo para determinar la cantidad de glucosa ó de albúmina que contiene la orina, se proporcionan con el aparato dos tubos, uno de 1,894 decímetros de longitud, y otro de 0,947 decímetros; este último se usa cuando la orina es muy coloreada. Empleando el primero, cada grado sexagesimal de rotación señala un gramo de glucosa. En efecto: según la fórmula (96),

$$c = \frac{1{,}894}{l}\alpha;$$

y siendo $l = 1{,}894$,

$$c = \alpha.$$

Si $l = \dfrac{1{,}894}{2} = 0{,}947$,

$$c = \frac{1{,}894 \times 2}{1{,}894}\alpha = 2\alpha.$$

De modo que con el segundo tubo habrá que multiplicar los grados de rotación por 2, para obtener el número de gramos de glucosa contenido en 100 centímetros cúbicos de orina.

La casa antes citada construye también para los análisis de orina aparatos de penumbra con compensador de cuarzo, para luz blanca,

cuya escala está graduada de tal modo, que empleando los tubos ordinarios de 2 decímetros de longitud, se determina directamente, y sin cálculo, la cantidad de glucosa contenida en 100 centímetros cúbicos de orina.

IV.—Determinación cuantitativa de la maltosa (dextrogira).
Cristalizada$=C^{12}H^{22}O^{11}+H^2O$.

202. Meissl ha deducido la siguiente fórmula, que da el valor de la rotación específica de la maltosa, en función del tanto por 100 p de sustancia activa que contiene la disolución, y de la temperatura.

$$[\alpha]_D^{t^\circ} = 140{,}37 - 0{,}0184 \,.\, p - 0{,}095 \,.\, t^\circ,$$

p puede variar de 5 á 35, y t de 15° á 35°.
Si $t = 20°$:

Valores de p =	5	10	15	20	25	30	35
Idem de $[\alpha]_D^{20^\circ}$ =	138°,38	138°,29	138°,20	138°,11	138°.02	137°,92	137°,82

Parcus y Tollens hallaron un valor algo más pequeño de la rota. ción específica, para la concentración $c = 10$, á 20°.

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 136{,}85 \text{ hasta } 136{,}96;$$

mientras que Meissl deduce para esa concentración el valor de 138,3
Para la determinación práctica de la maltosa, por el método óptico, puede considerarse suficientemente exacto el valor medio

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 137{,}5.$$

Haciendo las observaciones á 20°, se obtendrá:

$$137{,}5 = \frac{100 \,.\, \alpha}{l \,.\, c}; \qquad c = 0{,}7273 \frac{\alpha}{l};$$

y si $l = 2$,

$$c = 0{,}3636\, \alpha.$$

Meissl ha deducido para la temperatura de 17°,5 la fórmula

$$c = 0,362 \ . \ \alpha.$$

Las disoluciones recién preparadas producen una rotación menor que la verdadera; por consiguiente, hay que esperar unas horas ó calentarlas antes de proceder á las observaciones polarimétricas.

V.—Determinación cuantitativa de la galactosa ó lactoglicosa (dextrogira). $C^6 H^{12} O^6$.

203. Meissl ha deducido el siguiente valor para su rotación específica:

$$[\alpha]_D^{t^o} = 83,88 + 0,0785 \ . \ p - 0,209 \ . \ t^o,$$

$p = 5$ á 35; $t = 10°$ á 30°.

Según Rindell,

$$[\alpha]_D^{t^o} = 83,04 + 0,199 \ . \ p - (0,276 - 0,0025 p) \, t^o,$$

$p = 12$ á 20; $t = 4°$ á 40°.

Si $t = 20°$, se obtienen los siguientes valores de $[\alpha]_D^{20°}$ según diversos autores:

Valores de $p =$	5	10	15	20	25	30	35
Idem de $[\alpha]_D^{20°}$ (Meissl)	80,10	80,49	80,88	81,27	81,66	82,06	82,45
Idem de íd. (Rindell)	80,01	81,25	82,50				
Idem de íd. (Kent y Tollens)	80,7 81,4	81,7					
Idem de íd. (Parcus y Tollens)	80,33						

Para disoluciones con 0 á 15 por 100 de galactosa, quizás hasta 20 por 100, puede adoptarse el valor de Meissl correspondiente á $p = 15$, que es 80,88, como rotación específica media de la galactosa á 20°. De ese valor se deduce:

$$c = 1,236 \frac{\alpha}{l};$$

y con tubos de 2 decímetros,

$$c = 0,618 \ . \ \alpha.$$

También la galactosa ofrece, en disoluciones recientemente preparadas, el fenómeno de la birrotación, que desaparece, con la temperatura ordinaria, á las seis horas.

VI. — Determinación cuantitativa del alcanfor. $C^{10} H^{16} O$.

204. Con la generalización del uso de objetos de celuloide, que es una mezcla de nitrocelulosa y alcanfor, ha adquirido una gran importancia práctica el poder determinar fácilmente, por medios ópticos, la cantidad de alcanfor contenida en sus disoluciones. Según Förster, la determinación del alcanfor en la celuloide, se efectúa del modo siguiente:

Se toman 10 gramos de celuloide, próximamente, los cuales contienen dos á tres gramos de alcanfor, y se vierte sobre ellos cuatro veces mayor peso de lejía de sosa, á 10 por 100, hasta la completa disolución de la celuloide; después se diluye con agua, hasta obtener 250 centímetros cúbicos de liquido. De él se destilan 120 á 150 centímetros cúbicos, y todo el alcanfor se volatiza, siendo arrastrado por el vapor de agua. Se añaden al líquido destilado, que se recoge en un recipiente graduado de forma especial, 25 á 30 centímetros cúbicos de bencina; se agita la mezcla, se determina su volumen, y se procede á efectuar la observación polarimétrica á la temperatura de 20°.

Förster practicó investigaciones especiales para calcular la rotación específica del alcanfor disuelto en bencina, y para ello se valió de alcanfor puro, cristalizado varias veces en disoluciones alcohólicas, y cuyo punto de fusión era de 178°,7. Efectuó observaciones polarimétricas en disoluciones de diversa concentración, hasta de 40 gramos de alcanfor en 100 centímetros cúbicos de bencina, á la temperatura de 20° y con luz de sodio. La fórmula que dedujo para el valor de la rotación específica, es:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 39,755 + 0,1725 \, . \, c. \qquad (98)$$

De esta fórmula y de la (70) se deduce el valor de la concentración, en función del ángulo de rotación α, del modo siguiente:

$$c = \frac{100}{39,755 + 0,1725 \, . \, c} \cdot \frac{\alpha}{l}; \quad 39,755 \, . \, c + 0,1725 \, . \, c^2 = 100 \frac{\alpha}{l};$$

$$c^2 + 230,463 \, . \, c - 579,710 \frac{\alpha}{l} = 0.$$

Resolviendo esta ecuación de segundo grado,

$$c = -\frac{230,463}{2} + \sqrt{\left(\frac{230,463}{2}\right)^2 + 579,710\frac{\alpha}{l}} =$$

$$= -115,231 + \sqrt{(115,231)^2 + 579,710\frac{\alpha}{l}} =$$

$$= -115,231 + \sqrt{(115,231)^2\left(1 + \frac{579,710}{(115,231)^2}\frac{\alpha}{l}\right)} =$$

$$= -115,231 + 115,231\sqrt{1 + 0,04365\frac{\alpha}{l}} =$$

$$= 115,231\left(-1 + \sqrt{1 + 0,04365\frac{\alpha}{l}}\right).$$

De las observaciones directas se deduce la siguiente fórmula empírica:

$$c = 2,4683\frac{\alpha}{l} - 0,01747\left(\frac{\alpha}{l}\right)^2.$$

Landolt, por estudios experimentales anteriores, dedujo el siguiente valor de la rotación específica del alcanfor disuelto en bencina:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 39,19 + 0,17084\,.\,c;$$

y Rimbach, para concentraciones $c = 10$ á 53 gr., obtuvo la fórmula

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = 40,21 + 0,1309\,.\,c + 0,000269\,.\,c^2.$$

Estos dos últimos valores concuerdan casi exactamente con el de Förster.

Las experiencias de comprobación dieron por resultado encontrar en la bencina 99,0 á 99,3 por 100 del alcanfor empleado, lo que demuestra que el método de separación usado da resultados bastante exactos.

También puede determinarse el alcanfor en las grasas y aceites por

el método óptico. Se emplea el mismo procedimiento de Förster para la volatilización del alcanfor por medio del vapor de agua, y su disolución en bencina.

Si se emplea como disolvente, no la bencina, sino el alcohol, puede calcularse la concentración por medio de las siguientes fórmulas deducidas por Landolt:

$$c = 2{,}3614 \frac{\alpha}{l} - 0{,}01158 \left(\frac{\alpha}{l}\right)^2,$$

ó bien

$$c = -177{,}53 + \sqrt{31 \, . \, 516{,}45 + 845{,}74 \frac{\alpha}{l}}.$$

Esas fórmulas pueden emplearse para concentraciones desde 0 á 50 gramos, haciendo las observaciones polarimétricas á la temperatura de 20°.

VII. — Determinación cuantitativa de los alcaloides de la quina.

205. La rotación específica de los alcaloides de la quina, así como la de sus principales sales, ha sido objeto de repetidas investigaciones, especialmente por parte de Hesse, Oudemans y Lenz, los cuales han determinado las constantes de rotación de la quinina, hidroquinina, cinconina, conquinina (quinidina) y cinconidina, es decir, de los principales alcaloides de la quina, con tanta exactitud, que esos datos podrían servir para comprobar su pureza ó determinar la composición de las mezclas de alguuos de ellos.

En todos esos alcaloides cambia considerablemente la rotación específica con la naturaleza del disolvente, y es tanto menor cuanto mayor sea la concentración y más elevada la temperatura. Hesse ha determinado la rotación específica de disoluciones que contenían de 1 á 10 gramos en 100 centímetros cúbicos. Como disolventes sirvieron para los alcaloides puros el alcohol de 97 por 100, y para sus sales, unas veces el agua y otras el ácido clorhídrico diluido ó el ácido sulfúrico, de composición conocida. Lenz empleó como disolvente una mezcla de 2 volúmenes de cloroformo y 1 de alcohol de 97 por 100, hallando la rotación específica de disoluciones en que $p = 1$ á 3.

A pesar de estas importantes investigaciones, hasta ahora no se

conoce ningún método que permita analizar polarimétricamente los alcaloides de la quina en los extractos de corteza de quina ó en la quinina del comercio. Consiste eso, en parte, en que, como ya se ha dicho, la rotación específica depende en alto grado de las circunstancias exteriores bajo las cuales se examinan las correspondientes disoluciones, y también en que, el análisis óptico de una mezcla de muchas sustancias activas, no puede practicarse con seguridad, y, aun en el caso de que no existan en la disolución más que dos ó tres, es necesario el análisis cualitativo por los métodos ordinarios de la química. Por último: el análisis polarimétrico de los alcaloides en los extractos de corteza de quina tropieza con algunas dificultades, pues dichos extractos poseen una materia colorante amarilla que no puede eliminarse sola, y cuya presencia hace inciertas las observaciones con el polarímetro.

Por estas razones, el procedimiento que se recomienda para la determinación de esas sustancias es: separar, primero, por medios químicos, los diferentes alcaloides, y emplear, después, el método óptico para comprobar los resultados del análisis químico ó la pureza de los alcaloides separados. Lenz, en su extensa Memoria intitulada *¿Qué resultados producen los modernos ensayos de la quinina?*, se ha ocupado también de los métodos ópticos.

Para la determinación de la composición cuantitativa de una mezcla de esos alcaloides puede, no obstante, prestar servicio el conocimiento de sus rotaciones específicas en todos aquellos casos en que se trate de una mezcla de solamente dos alcaloides conocidos, como se demuestra por las siguientes consideraciones:

Si se pesan c gramos de la mezcla de dos alcaloides activos y se disuelven en 100 centímetros cúbicos de un líquido inactivo, determinando en un polarímetro el ángulo de rotación correspondiente α, la rotación específica de dicha mezcla será en virtud de la fórmula (70):

$$[\alpha] = \frac{100 \,.\, \alpha}{l \,.\, c}; \qquad \alpha = \frac{l \,.\, c\,[\alpha]}{100}.$$

Si dicha mezcla contiene x por 100 de uno de los alcaloides, cuya rotación específica es $[\alpha]_x$, é y por 100 del otro, cuya rotación específica es $[\alpha]_y$, las cantidades de cada alcaloide contenidas en el peso c de la mezcla serán:

$$c \,.\, x' : : 100 : x; \qquad x' = \frac{x \,.\, c}{100}; \qquad c : y' : : 100 : y;$$

y siendo $y = 100 - x$,

$$c : y' :: 100 : 100 - x; \qquad y' = \frac{c\,(100 - x)}{100}.$$

De modo que

$$[\alpha]_x = \frac{100 \,.\, \alpha_x}{l \,.\, \frac{x \,.\, c}{100}}; \qquad \alpha_x = \frac{l \,.\, x \,.\, c}{10.000}\,[\alpha]_x;$$

$$[\alpha]_y = \frac{100 \,.\, \alpha_y}{\frac{l \,.\, c\,(100 - x)}{100}}; \qquad \alpha_y = \frac{l \,.\, c\,(100 - x)}{10.000}\,[\alpha]_y.$$

La suma de las dos rotaciones α_x, α_y, ha de ser igual á la α producida por la cantidad c de la mezcla, y de este modo,

$$\frac{l \,.\, c}{10.000}\,x\,[\alpha]_x + \frac{l \,.\, c}{10.000}\,y\,[\alpha]_y = \frac{l \,.\, c}{100}\,[\alpha];$$

$$[\alpha]_x \,.\, x + [\alpha]_y \,.\, y = 100\,[\alpha].$$

Si se despeja x en la ecuación anterior, poniendo en lugar de y su valor $(100 - x)$, resultará:

$$[\alpha]_x \,.\, x + [\alpha]_y\,(100 - x) = 100\,[\alpha]; \; x\,([\alpha]_x - [\alpha]_y) = 100\,([\alpha] - [\alpha]_y);$$

$$x = 100\,\frac{[\alpha] - [\alpha]_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y}.$$

Como $y = 100 - x$,

$$y = 100 - 100\,\frac{[\alpha] - [\alpha]_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y} = 100\,(1 - \frac{[\alpha] - [\alpha]_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y} =$$

$$= 100\left(\frac{[\alpha]_x - [\alpha]_y - [\alpha] + [\alpha]_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y}\right) = 100\,\frac{[\alpha]_x - [\alpha]}{[\alpha]_x - [\alpha]_y}.$$

Por este medio se pueden analizar mezclas de dos sustancias activas cualesquiera, suponiendo conocidas sus rotaciones específicas, siempre que las concentraciones de sus disoluciones no sean diferen-

tes de aquellas para las cuales están calculadas dichas rotaciones específicas. En todos los casos es conveniente que la concentración de la mezcla no sea mayor que la que exige la exacta determinación de su rotación específica.

De una manera análoga utilizó ya Hesse las rotaciones específicas para determinar cuantitativamente el sulfato de cinconidina en el sulfato de quinina del comercio, casi exento de otros alcaloides. Su procedimiento es el siguiente: pesó, del sulfato de quinina que trataba de ensayar, la cantidad correspondiente á 2 gramos de la sustancia privada de agua; la introdujo en un matraz que tenía señalado con un trazo en su cuello el volumen de 25 centímetros cúbicos, añadiendo 10 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico normal y agua á 15° hasta completar el volumen indicado en el matraz. Después que se hubo disuelto completamente la sal, agitó el líquido repetidas veces, lo filtró y llenó con él el tubo de doble envoltura de 2,2 decímetros de longitud, examinándolo á la temperatura de 15° en el polaristrobómetro de Wild. Si se designa por α la rotación del sulfato de quinina puro, anhidro, en las circunstancias expresadas, cuyo valor se determinó experimentalmente, resultando $\alpha = -40°,309$; por β el del sulfato de cinconidina (se encontró $\beta = -26°,598$), y, por último, por γ el ángulo de rotación correspondiente á la mezcla de ambos sulfatos, se calcula el peso y de sulfato de cinconidina contenido en la unidad de peso de la mezcla por medio de la fórmula

$$y = \frac{\alpha - \gamma}{\alpha - \beta} = \frac{-40,309 - \gamma}{-13,711},$$

mientras que la cantidad de sulfato de quinina contenida también en la unidad de peso de la mezcla será:

$$x = 1 - \frac{\alpha - \gamma}{\alpha - \beta} = \frac{\alpha - \beta - \alpha + \gamma}{\alpha - \beta} = \frac{\gamma - \beta}{\alpha - \beta} = \frac{\gamma + 26,598}{-13,711}.$$

La primera fórmula se deduce del modo siguiente:

La cantidad c de sulfato de cinconidina produce la rotación β; en la misma cantidad c de mezcla hay $c \,.\, y$ de dicho sulfato que producirá una rotación β', que puede calcularse estableciendo la siguiente proporción:

$$\beta : c :: \beta' : c \,.\, y; \qquad \beta' = \frac{\beta}{c} \,.\, c \,.\, y = \beta \,.\, y.$$

De igual modo, la rotación correspondiente á la cantidad $c \cdot x$ de sulfato de quinina contenida en el peso c de la mezcla será $\alpha \cdot x$, y debiendo ser la suma de dichas rotaciones igual á la rotación γ de la mezcla,

$$\alpha \cdot x + \beta \cdot y = \gamma.$$

Como $x = 1 - y$,

$$\alpha - \alpha \cdot y + \beta \cdot y = \gamma; \qquad (\beta - \alpha)\, y = \gamma - \alpha;$$

multiplicando ambos miembros por -1, puesto que $\beta - \alpha$ es negativo,

$$(\alpha - \beta)\, y = \alpha - \gamma; \qquad y = \frac{\alpha - \gamma}{\alpha - \beta}.$$

VIII. — Determinación cuantitativa de la cocaína.

$C^{17} H^{21} NO^4$

206. La rotación específica de la cocaína disuelta en cloroformo y del clorhidrato de cocaína ($C^{17} H^{21} NO^4 \cdot ClH$) disuelto en una mezcla de 60 partes de alcohol absoluto y 90 de agua, han sido determinadas por O. Antrick.

Encontró en una disolución reciente de cocaína

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -15{,}827 - 0{,}00585 \cdot q;$$

ó bien

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -16{,}412 + 0{,}00585 \cdot p.$$

Para diferentes valores de p se hallan los siguientes de $[\alpha]_D^{20^\circ}$

Valores de p =	5	10	15	20	25	30
Valores de $[\alpha]_D^{20^\circ}$ =	− 16,38	− 16,35	− 16,32	− 16,29	− 16,26	− 16 24

Para disoluciones de cocaína hasta de 30 por 100 puede adoptarse el valor

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -16{,}32.$$

De ese modo, en virtud de la fórmula (71):

$$-16{,}32 = \frac{100 \, . \, \alpha}{l \, . \, p \, . \, d}; \quad p = -6{,}13 \, \frac{\alpha}{l \, . \, d};$$

y empleando un tubo de 2 decímetros,

$$p = -3{,}06 \, \frac{\alpha}{d};$$

siendo $p \, . \, d = c$,

$$c = -3{,}06 \, . \, \alpha.$$

Todavía con más detenimiento ha sido investigada por Antrick la rotación específica del clorhidrato de cocaína. La siguiente fórmula está deducida del promedio de los resultados obtenidos empleando cuatro disoluciones muy poco diferentes en sus propiedades:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -67{,}982 + 0{,}1583 \, . \, c,$$

que puede aplicarse á valores de c que lleguen hasta 25. De ella se deducen las siguientes rotaciones específicas:

Valores de c =	5	10	15	20	25
Valores de $[\alpha]_D^{20^\circ}$ =	— 67,19	— 66,40	— 65,61	— 64,82	— 64,02

Los cambios que experimenta la rotación específica con la diferente concentración son aqui tan considerables, que no es posible calcular dicha concentración por medio del ángulo de rotación, empleando el promedio de los anteriores valores de $[\alpha]_D^{20^\circ}$. Por eso, en la fórmula

$$c = \frac{100 \, . \, \alpha}{[\alpha] \, l}$$

hay que dar á $[\alpha]$ el valor de la anterior serie, correspondiente á la concentración que más se aproxime á la presumida para la disolución que se ensaya, ó valerse de la siguiente fórmula:

$$c = 214{,}72 - \sqrt{46106{,}8 + 315{,}86 \, . \, \alpha}; \qquad (99)$$

la cual puede emplearse para $l = 2$ dm.; $t = 20^\circ$; $c = 0$ á 25.

Por último: también puede aplicarse la siguiente fórmula, deduci-

da por Antrick de sus observaciones sobre disoluciones cuya concentración era de 10 y 20:

$$c = -0,7337 \,.\, \alpha + 0,001454 \,.\, \alpha^2; \qquad (100)$$

para tubos de 2 decímetros y dentro de los límites de concentración antes indicados.

Al emplear estas dos últimas fórmulas hay que cuidar de que α figure con el signo que le corresponde, es decir, negativo. Si se emplean tubos de longitud diferente de 2 decímetros, el valor del ángulo de rotación que hay que introducir en dichas fórmulas es preciso reducirlo al correspondiente á un tubo de 2 decímetros.

La concordancia de los resultados que se obtienen con ambas fórmulas se demuestra en el siguiente cuadro:

Valores de α.	Concentración calculada por la fórmula (99).	Concentración calculada por la fórmula (100).	Diferencias.
	c_1	c_2	$c_1 - c_2$
5°	3,710	3,705	+ 0,005
10	7,485	7,482	+ 0,003
15	11,331	11,332	− 0,001
20	15,252	15,256	− 0,004
25	19,250	19,251	− 0,001
30	23,333	23,320	+ 0,013

IX. — Determinación cuantitativa de la nicotina. $C^{10} H^{14} N^2$

207. Popovici ha descubierto un nuevo método para el análisis cuantitativo óptico de la nicotina. La extracción de esta sustancia del tabaco se ejecuta, por el procedimiento de Kissling, del modo siguiente: 20 á 40 gramos de tabaco homogéneo desecado se tratan con una disolución alcohólica diluída de hidrato de sosa (6 gramos de $NaOH$ disueltos en 100 centímetros cúbicos de alcohol de 57 por 100), y se someten durante tres á cuatro horas á la extracción por medio del éter en el aparato de Soxhlet. Al extracto etérico se adicionan 10 centímetros cúbicos de una disolución bastante concentrada de ácido fosfo-molíbdico en ácido nítrico, y se agita el líquido, con lo cual la nicotina y otras bases (principalmente el amoníaco) producen un precipitado que se deposita pronto en el fondo del recipiente. Se decanta el líquido, y al precipitado se le adiciona la can-

tidad de agua necesaria para formar un volumen de 50 centímetros cúbicos, y después 8 gramos de hidrato de barita finamente pulverizado. Se obtiene así la nicotina libre en disolución alcalina, á la cual, después de muchas horas, y agitando fuertemente el líquido, se le desembaraza, por filtración, del precipitado amarillo que se ha formado, estando dispuesta para la observación polarimétrica.

Los resultados de las medidas practicadas con cantidades conocidas de nicotina se consignan en el siguiente cuadro:

Número de gramos de nicotina en 50 centímetros cúbicos de la disolución.	Rotación en un tubo de 2 decímetros. — *Minutos.*	1 minuto de rotación equivale á gramos de nicotina
2,00	337	0,00594
1,75	298	0,00588
1,50	258	0,00582
1,25	217	0,00576
1,00	175	0,00572
0,75	133	0,00564
0,50	89	0,00562
0,25	45	0,00556

En una disolución alcohólica de nicotina que no contenga ninguna otra sustancia activa se pueden emplear las siguientes fórmulas de Landolt para calcular la cantidad que contiene de aquel alcaloide:

$$p = 311,58 - \sqrt{97.082,5 - 449,64 \frac{\alpha}{l \,.\, d}}.$$

La temperatura para la observación polarimétrica será de 20°; se determinará el peso específico de la disolución á esa misma temperatura, y el valor de p ha de estar comprendido entre 10 y 90 por 100.

La otra fórmula para hallar el valor de la concentración c es la siguiente:

$$c = 0,704 \frac{\alpha}{l} - 0,000525 \left(\frac{\alpha}{l}\right)^2,$$

que ha de aplicarse para la temperatura de 20° y concentraciones entre 10 y 90.

NOTA SOBRE LA TRANSFORMACION DEL ACIDO OXIVALERICO

EN SU LACTONA

La opinión de que la actividad química de un ácido depende, en primer término, de su estado de disociación, es decir, del número de iones de hidrógeno que contiene en la unidad de volumen, ha tenido notable confirmación con los trabajos de Henry. Encontró este autor para la transformación del γ – ácido oxivalérico en su correspondiente lactona, por la acción de ácidos enérgicos, la velocidad de la reacción, que se deduce de la siguiente fórmula, aplicada á las llamadas reacciones de primer grado:

$$\frac{dx}{dt} = C\,(A - x).$$

Cuando los ácidos que favorecen la reacción son débiles, y también en la transformación espontánea del oxácido en su lactona, la anterior fórmula no puede aplicarse: el coeficiente de velocidad C, que antes era constante, decrece en el primer caso continuamente y aumenta en el segundo, circunstancia que explicó Ostwald por una autocatálisis que la parte del oxácido, disociada en sus iones, ejerce sobre la no disociada. Esta cuestión puede dilucidarse muy bien en el ácido oxivalérico, puesto que es completa su transformación en la correspondiente lactona, mientras que la deshidratación en el ácido oxibutírico es solamente parcial.

Primer caso.—Consideremos el caso más sencillo de la formación *espontánea* de la lactona del ácido oxivalérico.

Según la ley de la acción de las masas, la velocidad de la reacción en cada momento debe ser proporcional: 1.º, á la cantidad de ácido no disociado que es catalizado; y 2.º, á la del ácido disociado que produce la catálisis. La concentración del ácido en el tiempo t es $A - x$, cuando se designa por A la cantidad de ácido al comenzar la reacción, y por x la de lactona producida después del tiempo t.

Sea $y\,(A - x)$ la cantidad de ácido disociado; la del no disociado será $(1 - y)\,(A - x)$; y, por consiguiente:

$$\frac{dx}{dt} = Cy\,(1 - y)\,(A - x)^2 = Cy\,(A - x)^2,$$

puesto que puede admitirse que $1 - y$ difiere poco de la unidad.

Según la ley de Ostwald,

$$y^2 (A - x) = K (1 - y),$$

designando por K la constante de disociación.

De la anterior ecuación se deduce para valor de y,

$$y = -\frac{K}{2(A-x)} + \sqrt{\frac{K^2}{4(A-x)^2} + \frac{K}{(A-x)}} =$$

$$= \frac{1}{2(A-x)} \left(\sqrt{4K(A-x)+K^2} - K\right).$$

Sustituyendo este valor en la anterior ecuación diferencial:

$$\frac{dx}{dt} = C\frac{(A-x)^2}{2(A-x)}\left(\sqrt{4K(A-x)+K^2} - K\right) =$$

$$= \frac{C}{2}(A-x)\left(\sqrt{4K(A-x)+K^2} - K\right);$$

$$\frac{Cdt}{2} = \frac{dx}{(A-x)\left(\sqrt{4K(A-x)+K^2} - K\right)}.$$

Integrando:

$$\frac{C.t}{2} + \text{const.} = \int \frac{dx}{(A-x)\left(\sqrt{4K(A-x)+K^2} - K\right)}.$$

Haciendo

$$z^2 = 4K(A-x) + K^2;$$

resulta:

$$z^2 = 4KA - 4Kx + K^2;\ x = \frac{4KA + K^2 - z^2}{4K};\ dx = \frac{4K(-2zdz)}{(4K)^2} =$$

$$= -\frac{2z}{4K}dz = -\frac{zdz}{2K}.$$

$$A - x = \frac{z^2 - K^2}{4K};$$

$$\int \frac{dx}{(A-x)\left(\sqrt{4K(A-x)+K^2}-K\right)} = \int \frac{-\frac{zdz}{2K}}{\frac{z^2-K^2}{4K}(z-K)} =$$

$$= \int \frac{-2zdz}{(z+K)(z-K)^2} = -2\int \frac{z}{(z-K)^2(z+K)}dz.$$

Para efectuar esta integración, descompongamos la anterior fracción en otras parciales más sencillas, observando que el denominador admite una raiz doble $z = K$; de modo que ha de establecerse:

$$\frac{z}{(z-K)^2(z+K)} = \frac{A'}{(z-K)^2} + \frac{A''}{z-K} + \frac{A'''}{z+K}; \ldots\ldots \qquad (1)$$

$$z = A'\frac{(z-K)^2(z+K)}{(z-K)^2} + A''\frac{(z-K)^2(z+K)}{z-K} + A'''\frac{(z-K)^2(z+K)}{z+K} =$$

$$= A'(z+K) + A''(z-K)(z+K) + A'''(z-K)^2 = A'z + A'K + A''z^2 -$$

$$- A''K^2 + A'''z^2 - 2A'''Kz + A'''K^2 = (A''+A''')z^2 + (A'-2A'''K)z +$$

$$+ (A'K - A''K^2 + A'''K^2).$$

Para determinar los valores de los coeficientes A', A'', A''', igualemos en la anterior identidad los coeficientes de las diversas potencias de z, con lo cual,

$$A'' + A''' = 0; \quad A'' = -A''',$$

$$A' - 2A'''K = 1; \quad A''' = \frac{A'-1}{2K},$$

$$A'K - A''K^2 + A'''K^2 = 0; \quad A'' = A''' + \frac{A'}{K}.$$

Además, si en la anterior identidad se hace $z = K$, obtendremos

$$K = A'\,2K; \quad A' = \frac{K}{2K} = \frac{1}{2},$$

anulándose los demás términos en que entra el factor $z - K$, que se reduce á cero.

Con las cuatro anteriores ecuaciones se pueden hallar los valores de los tres coeficientes A', A'', A''', del modo siguiente:

$$A' = \frac{1}{2},$$

$$A''' = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2K},$$

$$A'' = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2K} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{K} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{K} - \frac{1}{2K}\right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2K}.$$

Sustituyendo los anteriores valores en la ecuación (1)

$$\frac{z}{(z-K)^2(z+K)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(z-K)^2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2K} \cdot \frac{1}{z-K} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2K} \cdot \frac{1}{z+K}.$$

Y de ese modo,

$$\frac{Ct}{2} + \text{const.} = -2\int \frac{1}{2} \frac{dz}{(z-K)^2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2K} \cdot \frac{dz}{z-K} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2K} \cdot \frac{dz}{z+K} =$$

$$= \int - \frac{dz}{(z-K)^2} - \frac{1}{2K} \cdot \frac{dz}{z-K} + \frac{1}{2K} \cdot \frac{dz}{z+K} =$$

$$= \frac{1}{z-K} - \frac{1}{2K} \log.(z-K) + \frac{1}{2K} \log.(z+K) = \frac{1}{z-K} + \frac{1}{2K} \log.\frac{z+K}{z-K} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4K(A-x)+K^2} - K} + \frac{1}{2K} \log \frac{\sqrt{4K(A-x)+K^2}+K}{\sqrt{4K(A-x)+K^2}-K}.$$

Si se escoge el origen del tiempo de tal modo que para $t = 0$, $x = 0$, y se desprecian los términos que contengan potencias de K superiores á la primera, tendremos que entre los valores

$$x = 0$$

$$x = x_1$$

$$\frac{Ct}{2} = \frac{1}{\sqrt{4K(A-x_1)} - K} + \frac{1}{2K} \log \frac{\sqrt{4K(A-x_1)}+K}{\sqrt{4K(A-x_1)}-K} - \frac{1}{\sqrt{4KA} - K} -$$

$$- \frac{1}{2K} \log \frac{\sqrt{4KA}+K}{\sqrt{4KA}-K}.$$

La constante de disociación para el ácido oxivalérico es

$$K = 0,0000202,$$

y los valores del coeficiente de velocidad de su transformación en la correspondiente lactona, deducidos por la aplicación de la anterior fórmula, se insertan á continuación:

t (Minutos)	$A - x$ (Medido)	$\frac{C}{2}$ (Calculado)
490	31,03	0,00718
1.160	24,71	0,00751
1.520	22,16	0,00700
1.938	19,58	0,00712
2.560	16,67	0,00702
3.360	13,81	0,00695
4.110	11,83	0,00685
4.700	10,78	0,00707
5.520	9,39	0,00698
	Promedio	= 0,00707

La concentración del ácido fué $\frac{1}{2,76}$ de la normal.

SEGUNDO CASO. —Si ahora hacemos actuar B moléculas de un ácido igualmente disociable que el oxivalérico sobre éste, como el acético, por ejemplo, la ecuación diferencial tomará la siguiente forma:

$$\frac{dx}{dt} = Cy(A - x)(A + B - x).$$

En efecto: cantidad de ácido oxivalérico y de ácido acético en el tiempo t................ $= A + B - x$

parte disociada de los dos ácidos...................... $= y(A + B - x)$

parte no disociada del ácido oxivalérico.............. $= (1 - y)(A + B - x - B) =$
$= (1 \doteq y)(A - x) = A - x,$

suponiendo, como en el primer caso, que $1 - y$ difiere poco de la unidad.

Según la ley de Ostwald,

$$y^2(A+B-x)=K(1-y).$$

Despejando y en la anterior ecuación:

$$y=-\frac{K}{2(A+B-x)}+\sqrt{\frac{K^2}{4(A+B-x)^2}+\frac{K}{A+B-x}}=$$

$$=-\frac{K}{2(A+B-x)}+\sqrt{\frac{4K(A+B-x)+K^2}{4(A+B-x)^2}}=$$

$$=\frac{1}{2(A+B-x)}\left(\sqrt{4K(A+B-x)+K^2}-K\right).$$

Sustituyendo este valor en la anterior ecuación diferencial,

$$\frac{dx}{dt}=C\frac{(A-x)(A+B-x)}{2(A+B-x)}\left(\sqrt{4K(A+B-x)+K^2}-K\right)=$$

$$=\frac{C}{2}(A-x)\left(\sqrt{4K(A+B-x)+K^2}-K\right);$$

$$\frac{C\,.\,dt}{2}=\frac{dx}{(A-x)\left(\sqrt{4K(A+B-x)+K^2}-K\right)}.$$

Integrando la anterior expresión,

$$\frac{C\,.\,t}{2}+\text{const.}=\int\frac{dx}{(A-x)\left(\sqrt{4K(A+B-x)+K^2}-K\right)}.$$

Haciendo

$$z^2=4K(A+B-x)+K^2,$$

resulta

$$z^2=4KA+4KB-4Kx+K^2;\quad x=\frac{4KA+4KB+K^2-z^2}{4K};$$

diferenciando,

$$dx=\frac{4K(-2z\,dz)}{(4K)^2}=-\frac{z\,dz}{2K}.$$

$$A-x=\frac{z^2-K^2-4KB}{4K}=\frac{z^2-(4KB+K^2)}{4K}.$$

Si se hace

$$4KB + K^2 = h^2,$$

$$A - x = \frac{z^2 - h^2}{4K}.$$

Sustituyendo los anteriores valores,

$$\frac{C.t}{2} + \text{const.} = \int \frac{-\frac{z\,dz}{2K}}{\frac{z^2 - h^2}{4K}(z-K)} = -2\int \frac{z\,dz}{(z+h)(z-h)(z-K)} =$$

$$= -2\int \frac{z}{(z+h)(z-h)(z-K)}\,dz.$$

Para efectuar esta integración, se descompone la anterior fracción en otras parciales más sencillas, observando que el denominador tiene las tres raíces reales

$$z = K$$

$$z = h$$

$$z = -h.$$

$$\frac{z}{(z+h)(z-h)(z-K)} = \frac{A'}{z-h} + \frac{A''}{z-K} + \frac{A'''}{z+h};$$

$$z = A'\,\frac{(z+h)(z-h)(z-K)}{z-h} + A''\,\frac{(z+h)(z-h)(z-K)}{z-K} +$$

$$+ A'''\,\frac{(z+h)(z-h)(z-K)}{z+h}; \quad \ldots\ldots \qquad (2)$$

El numerador común de las tres fracciones del segundo miembro en la ecuación (2), es

$(z+h)(z-h)(z-K)$, que se convierte en cero para los valores

$z = K,$

$z = h,$

$z = -h.$

Efectuando las multiplicaciones indicadas en dicho numerador

$$(z+h)(z-h)(z-K) = z^3 - Kz^2 - h^2z + h^2K = F(z).$$

La derivada de esta función será:

$$F'(z) = 3z^2 - 2Kz - h^2.$$

Si en la ecuación (2) hacemos $z = K$, se anulan la primera y tercera fracción del segundo miembro, y la segunda se convierte en $\frac{0}{0}$; pero teniendo en cuenta que $\frac{F(z)}{f(z)} = \frac{F'(z)}{f'(z)}$, dicha fracción será igual, haciendo $z = K$, á la siguiente expresión:

$$3K^2 - 2K^2 - h^2;$$

y la ecuación (2) se transformará en la siguiente:

$$K = A''(3K^2 - 2K^2 - h^2) = A''(K^2 - h^2); \quad A'' = \frac{K}{K^2 - h^2}$$

De igual modo, haciendo $z = h$,

$$h = A'(3h^2 - 2hK - h^2) = A'(2h(h - K)); \quad A' = \frac{h}{2h(h - K)} = \frac{1}{2(h - K)}$$

Y haciendo, por fin, $z = -h$,

$$h = A'''(3h^2 + 2hK - h^2) = A'''(2h^2 + 2hK) = A'''(2h(h + K)).$$

$$A''' = -\frac{h}{2h(h + K)} = -\frac{1}{2(h + K)}.$$

Empleando los valores de A', A'', A''' anteriormente deducidos·

$$\frac{C}{2}t + \text{const.} = -2\int \frac{1}{2(h - K)} \cdot \frac{dz}{z - h} + \frac{K}{K^2 - h^2} \cdot \frac{dz}{z - K} -$$

$$-\frac{1}{2(h + K)} \frac{dz}{z + h} =$$

$$= -\int \frac{1}{h - K} \cdot \frac{dz}{z - h} + \frac{2K}{K^2 - h^2} \cdot \frac{dz}{z - K} - \frac{1}{h + K} \cdot \frac{dz}{z + h} =$$

$$= \int \frac{1}{h + K} \cdot \frac{dz}{z + h} + \frac{2K}{h^2 - K^2} \cdot \frac{dz}{z - K} - \frac{1}{h - K} \cdot \frac{dz}{z - h} =$$

$$= \frac{1}{h + K}\int \frac{dz}{z + h} + \frac{2K}{h^2 - K^2}\int \frac{dz}{z - K} - \frac{1}{h - K}\int \frac{dz}{z - h}.$$

Como hemos hecho anteriormente,

$$4KB + K^2 = h^2; \quad h^2 - K^2 = 4KB; \quad \frac{2K}{h^2 - K^2} = \frac{2K}{4KB} = \frac{1}{2B},$$

sustituyendo estos valores:

$$\frac{C}{2}t + \text{const.} = \frac{1}{h+K}\int\frac{dz}{z+h} + \frac{1}{2B}\int\frac{dz}{z-K} - \frac{1}{h-K}\int\frac{dz}{z-h} =$$

$$= \frac{1}{h+K}\log(z+h) + \frac{1}{2B}\log(z-K) - \frac{1}{h-K_,}\log(z-h).$$

Poniendo en lugar de z, h, sus valores,

$$\frac{C}{2}t + \text{const.} = \frac{1}{\sqrt{4KB+K^2}+K}\log\left(\sqrt{4K(A+B-x)+K^2}+\right.$$

$$\left.+\sqrt{4KB+K^2}\right) + \frac{1}{2B}\log\left(\sqrt{4K(A+B-x)+K^2}-K\right) -$$

$$-\frac{1}{\sqrt{4KB+K^2}-K}\log\left(\sqrt{4K(A+B-x)+K^2}-\sqrt{4KB+K^2}\right)$$

Suprimiendo las potencias de K superiores á la primera,

$$\frac{C}{2}t + \text{const.} = \frac{1}{\sqrt{4KB}+K}\log\left(\sqrt{4K(A+B-x)}+\sqrt{4KB}\right)+$$

$$+\frac{1}{2B}\log\left(\sqrt{4K(A+B-x)}-K\right)-$$

$$-\frac{1}{\sqrt{4KB}-K}\log\left(\sqrt{4K(A+B-x)}-\sqrt{4KB}\right).$$

Escogiendo el origen del tiempo de modo que para $t = 0$, $x = 0$, é integrando entre $x = 0$, y $x = x_1$,

$$\frac{C}{2}t = \frac{1}{\sqrt{4KB}+K}\log\left(\sqrt{4K(A+B-x_1)}+\sqrt{4KB}\right) +$$

$$+\frac{1}{2B}\log\left(\sqrt{4K(A+B-x_1)}-K\right) -$$

$$-\frac{1}{\sqrt{4KB}-K}\log\left(\sqrt{4K(A+B-x_1)}-\sqrt{4KB}\right) -$$

$$-\frac{1}{\sqrt{4BK}+K}\log\left(\sqrt{4K(A+B)}+\sqrt{4KB}\right) -$$

$$- \frac{1}{2B} \log \left(\sqrt{4K(A+B)} - K \right) +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{4KB} - K} \log \left(\sqrt{4K(A+B)} - \sqrt{4KB} \right) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4KB} - K} \log \frac{\sqrt{4K(A+B)} - \sqrt{4KB}}{\sqrt{4K(A+B-x_1)} - \sqrt{4KB}} -$$

$$- \frac{1}{\sqrt{4KB} + K} \log \frac{\sqrt{4K(A+B)} + \sqrt{4KB}}{\sqrt{4K(A+B-x_1)} + \sqrt{4KB}} -$$

$$- \frac{1}{2B} \log \frac{\sqrt{4K(A+B)} - K}{\sqrt{4K(A+B-x_1)} - K}.$$

La hipótesis que ha servido de fundamento para la deducción de la anterior fórmula, es decir, que el ácido adicionado al oxivalérico tiene igual fuerza de disociación que éste, se verifica para el ácido acético. Dicha fórmula puede, por consiguiente, aplicarse perfectamente á las experiencias de Henry sobre la formación de la lactona del ácido oxivalérico, por la acción del ácido acético. En una de dichas experiencias se han obtenido los siguientes resultados:

$A = 17,62$..... $B = 21,24$.

t (minutos)	$A + B - x$ (medido)	$\frac{C}{2}$ (calculado)
210	37,88	0,00239
390	36,65	0,00288
1.170	33,38	0,00261
1.860	31,40	0,00235
2.640	29,55	0,00240
3.300	28,16	0,00242
4.080	26,96	0,00238
4.710	26,23	0,00235
5.550	25,15	0,00241

PRINCIPALES ABREVIATURAS

EMPLEADAS EN LAS NOTAS BIBLIOGRÁFICAS

Arch. sc. phys. nat............	Archive des sciences physiques et naturelles.
Ann. chim. phys..............	Annales de Chimie et de Physique.
Bull. soc. chim................	Bulletin de la Société chimique de Paris.
Comp. rend....................	Comptes rendus des Séances de l'Academie des Sciences.
Journ. de Phys...............	Journal de Physique.
L. A........................	Liebig's Annalen der Chemie.
Pogg. Ann.....................	Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie.
Rec. Trav. chim. Pays-Bas....	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
Sill. Americ. J................	Silliman American Journal.
Sitzungsber. del Berliner Akad.	Sitzungsberichte der Berliner Akademie.
Wied. Ann.....................	Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie.
Zeitschr. f. Inst...............	Zeitschrift für Instrumentenkunde.
Zeitschr. f. Krystallog........	Zeitschrift für Krystallographie.
Z. Ver. f. Rubenz. Ind.........	Zeitschrift des Vereins für die Rubenzucker-Industrie des Deutschen Reiches.
Zeitschr. physik. Chem........	Zeitschrift für physikalische Chemie.

ÍNDICE

Págs.

CAPITULO II

POLARIZACIÓN ROTATORIA NATURAL

Págs.

CAPITULO III

POLARIZACIÓN ROTATORIA MAGNÉTICA

Págs.

CAPÍTULO IV

APARATOS PARA LA MEDIDA DIRECTA Ó INDIRECTA DEL ÁNGULO DE ROTACIÓN

CAPÍTULO V

MÉTODOS Y APARATOS PARA EL ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN ROTATORIA

CAPÍTULO VI

APLICACIONES DE LOS INSTRUMENTOS POLARIMÉTRICOS

ERRATAS Y CORRECCIONES

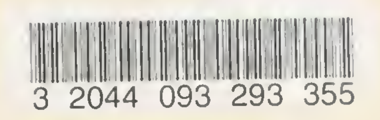
Página	Línea.	Dice.	Debe decir.
9	19	$MD - MC' = r$	$MD - MC = r$
10	7	$\lambda = V \,.\, t$	$\lambda = V \,.\, T$
44	10	${V \atop V'}$	$\frac{V}{V'}$
50	8	En ese caso	En el caso
68	16	$r'_o + r_{e'} = r_e + r_{o'}$	$r_o + r_{e'} = r_e + r_{o'}$
89	9	$\frac{V}{G} = \frac{V}{D} \,.\, \frac{1 - \frac{\varepsilon}{D}}{1 - \frac{\varepsilon^2}{D^2}}$	$\frac{V}{G} = \frac{V}{D} \cdot \frac{1 - \frac{\varepsilon}{D}}{1 - \frac{\varepsilon^2}{D^2}}$
90	12	$= 0{,}9999....;$	$= 0{,}9999\overset{\frown}{5};$
90	13	$\frac{n''}{n'} = 1{,}00001.$	$\frac{n''}{n'} = 1{,}00004.$
97	4	Si ahora consideramos	Si ahora suponemos
98	9	ó de tanto por ciento de disolvente.	ó de q^2, respectivamente.
115	12	paralelo á AB	perpendicular á AB
137	11	$- b \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \delta$	$- b \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta \cos \delta$
137	14	$- b \operatorname{sen}^2 \alpha \operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \delta$	$- b \operatorname{sen}^2 \alpha \operatorname{sen} \beta \cos \delta$
155	4	sal cristalizado	sal cristalizada
155	18	ácido dextrotártico	ácido dextrotártrico
158	10	originadas por síntesis química pueden presentar	originadas hasta ahora por síntesis química ofrecen
171	23	$= \frac{1}{p_{13}}$	$= \frac{1}{p_1^3}$
175	5	$\alpha = \frac{a}{\lambda^2 (1 - \lambda_0^2)^2 \atop \lambda^2}$	$\alpha = \frac{a}{\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2}$

Página	Línea.	Dice.	Debe decir.
175	6	λ_0	λ_0^2
178	6	$\lambda^2 = B'$	$\lambda_0^2 = B'$
179	8	Leng	Lang
181	8	cuerzo	cuarzo
181	32	Abhandlungen det	Abhandlungen der
183	6	$\alpha_{t'} = \alpha_{t''} 1 + 0{,}0001463 t) +$	$\alpha_{t'} = \alpha_{t''} (1 + 0{,}0001463 t +$
183	11	formula:	fórmula para temperaturas entre 0° y 570°:
184	19, 20, 21	Sohncke — Rotación á la temperatura = 20°	Sohncke — Rotación á la temperatura = 21°
185	18	Jordán	Jordan
185	32	Jourdan	Jordan
188	35	Las irregularidades	La irregularidad
189	1	estudiadas	estudiada
190	38	Z. phys. ch.,	Z. phys. Ch.,
195	1	Rotación específica de las disoluciones activas	VI. — Rotación específica de las disoluciones activas
200	12	$[\alpha] q_1$	$[\alpha]_1 q_1$
208	16	$d_{4°}^{20°}$	$d_{4°}^{21°}$
213	16	82,31	82,32
213	21	n	no
218	16	coincide más exactamente	coincide ya casi exactamente
220	37	49,996	48,996
223	3	50°,73	50°,72
226	2	agua.	agua, á la temperatura de 20°.
226	3	1.° Alcanfor disuelto en ácido isovalérico ó en ácido caproico.	2.° Alcanfor disuelto en ácido isovalérico ó en ácido caproico.
226	8	53°,17	53°,67
226	21	anterior figura 65	siguiente figura 65
228	3 y 4	ácidos isovaleriánico y caprónico	ácidos isovalérico y caproico

Página	Línea.	Dice.	Debe decir.
229	22	3,75	5,75
234	31	— 0,000016 t	— 0,000016 t^2
239	34	Aum. de rot. +	Aum. de rot. —
258	31	Pařizek	Pařicek
263	39	82,96	82,98
265	34	*Gemen*	*Gemen-*
271	8	+ 15 gr. $NaCl$	+ 14 gr. $NaCl$
271	2	28,89	28°,89
274	10	0°,21	0°,21′
275	21	342	343
276	15	d —	d
276	22	mayores,	mayores hasta formar un volumen de 12 centímetros cúbicos,
292	9	(Tanret)	(Jacobi)
292	21	media hora	hora y media
292	28	24 horas	16 horas
295	26	160°,0	16°,0
298	25	0,02225	0,02325
300	6	2,25 de glucosa	2,25 gr. de glucosa
302	30	coeficientes de velocidad C	coeficientes de velocidad C de la fórmula (87)
310	4, 10 y 25	Bintz	Binz
327	18	y unida á la pieza de los nonius	y de la pieza de los nonius
349	17	modio	medio
352	11	OH^2	OH_2
361	26	$\varphi = 2\pi \frac{d \cdot r_0}{\lambda}$	$\psi = 2\pi \frac{d \cdot r_0}{\lambda}$
364	24	que con la de B.	que con la de B en la segunda posición indicada.
385	10	un polarizador de penumbra, el analizador y el anteojo.	un polarizador de penumbra, el compensador de cuarzo, el analizador y el anteojo.
407	4	el analizador G	el analizador C

Página	Línea.	Dice.	Debe decir.
412 413	26 1	horizontal perpendicular á su eje de figura,	vertical,
448	35	Las circunstancias	La circunstancia
470	11	$h =$	$-h =$
476	33	2. Bromuro de sodio	2. Bromato de sodio
479	44 y 45	Ramnosaoxima ..... 293 *d*.—Manoheptosa... 293	Ramnosaoxima .... 293 Fucosa .... 293 Ramnohexosa.......... 293 *d*.—Manoheptosa...... 293




3 2044 093 293 355

